This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

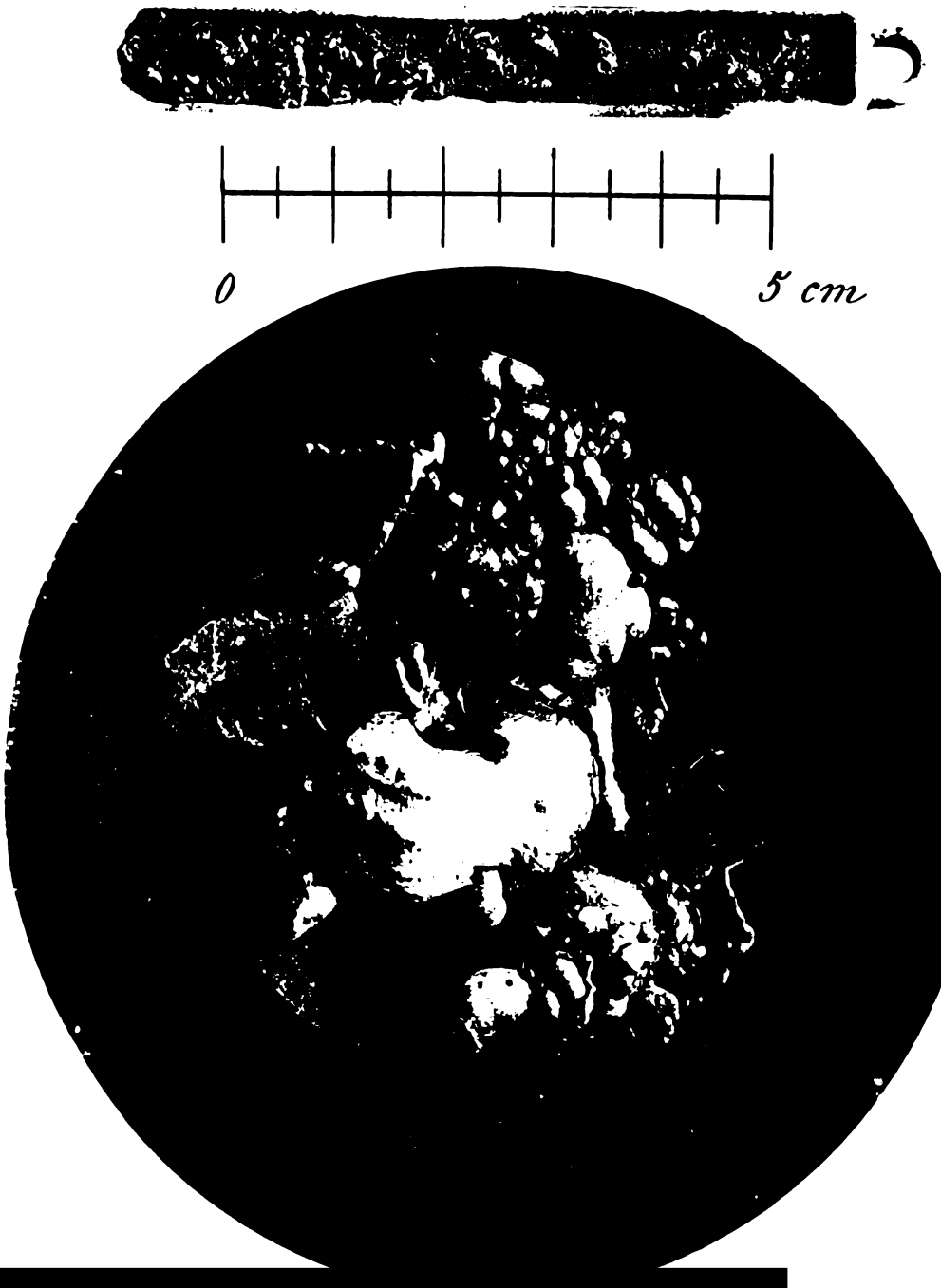
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

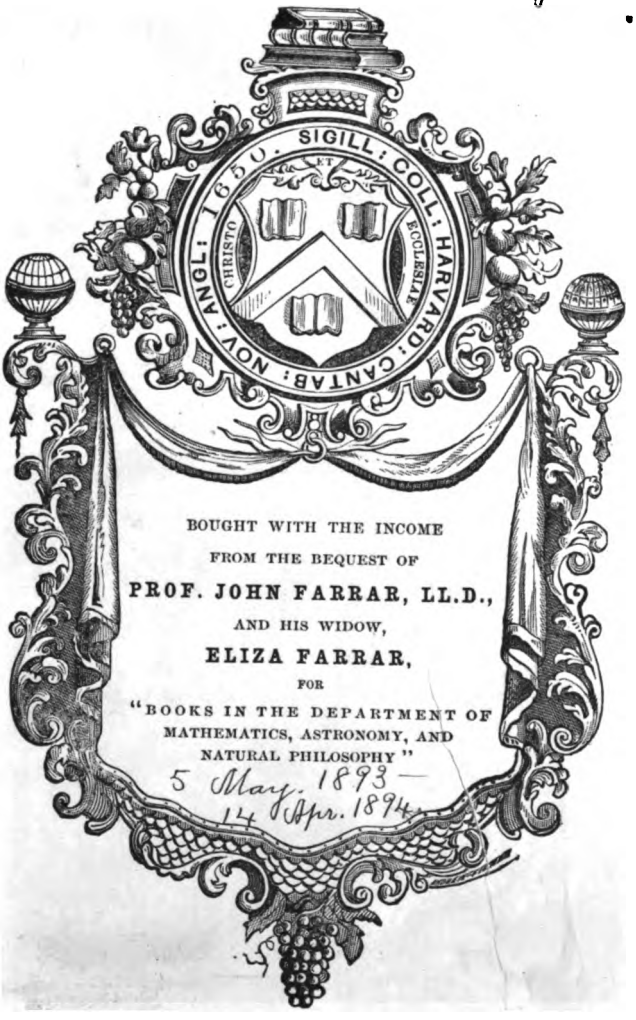
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Sitzungsberichte

Akademie der Wissenschaften in Wien.
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse. Österreichische ...

LSoc386.4 Bd. May. 1894.



BOUGHT WITH THE INCOME
FROM THE BEQUEST OF
PROF. JOHN FARRAR, LL.D.,
AND HIS WIDOW,
ELIZA FARRAR,
FOR
"BOOKS IN THE DEPARTMENT OF
MATHEMATICS, ASTRONOMY, AND
NATURAL PHILOSOPHY"
5 May. 1893 —
14 Apr. 1894.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTZWEITER BAND.

WIEN, 1893.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CII. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1893. — HEFT I BIS X.

(MIT 9 TAFELN UND 15 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1893.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

~~143.10~~
LSoc386.4

Digitized by Google

INHALT.

Seite

I. Sitzung vom 5. Jänner 1893: Übersicht 3
II. Sitzung vom 12. Jänner 1893: Übersicht 6
III. Sitzung vom 19. Jänner 1893: Übersicht 8
IV. Sitzung vom 3. Februar 1893: Übersicht 55
V. Sitzung vom 9. Februar 1893: Übersicht 58
VI. Sitzung vom 16. Februar 1893: Übersicht 87
VII. Sitzung vom 2. März 1893: Übersicht 91
VIII. Sitzung vom 9. März 1893: Übersicht 100
IX. Sitzung vom 16. März 1893: Übersicht 161
X. Sitzung vom 13. April 1893: Übersicht 211
XI. Sitzung vom 20. April 1893: Übersicht 301
XII. Sitzung vom 4. Mai 1893: Übersicht 305
XIII. Sitzung vom 12. Mai 1893: Übersicht 307
XIV. Sitzung vom 18. Mai 1893: Übersicht 321
XV. Sitzung vom 8. Juni 1893: Übersicht 379
XVI. Sitzung vom 15. Juni 1893: Übersicht 382
XVII. Sitzung vom 22. Juni 1893: Übersicht 389
XVIII. Sitzung vom 6. Juli 1892: Übersicht 401
XIX. Sitzung vom 13. Juli 1893: Übersicht 475
XX. Sitzung vom 12. October 1893: Übersicht 523
XXI. Sitzung vom 19. October 1893: Übersicht 660
XXII. Sitzung vom 2. November 1893: Übersicht 665
XXIII. Sitzung vom 9. November 1893: Übersicht 705
XXIV. Sitzung vom 16. November 1893: Übersicht 706
XXV. Sitzung vom 30. November 1893: Übersicht 715
XXVI. Sitzung vom 7. December 1893: Übersicht 745
XXVII. Sitzung vom 14. December 1893: Übersicht 747

Bamberger M., Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze 333
Beill A., Über den Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung. (Mit 1 Tafel) 10
Benedikt R. und *Strache* H., Zur Analyse der ätherischen Öle. (Mit 1 Textfigur) 261

Digitized by Google

Seite

Brunner K., Über das dimoleculare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure. (Mit 1 Textfigur) . . 105
Bucher R., v., Über das Chitenin 619
Deszáthy A., Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium und Calcium. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 263
Donath E., Beitrag zur Kenntniss des Kobalts. (Mit 1 Textfigur) 71
Emich F., Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 363
Fernau A., Über Isocarbostyril 20
Fortner P., Über einige Derivate des Isochinolins. (Mit 1 Textfigur) 131
Friedrich H., Über Bleitetrachlorid 527
Gintl W. H., Über das Urson 246
Goldschmiedt G. und *Hemmelmayr F. v.*, Über das Scoparin (I. Abhandlung) 163
Heinisch W., Über das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trockenen Destillation 468
Hemmelmayr F. v., Über das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon 404
Herschmann P., Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons 224
Herzig J. und *Smoluchowski Th., v.*, Studien über Quercetin und seine Derivate. (VIII. Abhandlung.) Zur Constitution des Fisetols 32
— — Studien über Quercetin und seine Derivate. (IX. Abhandlung.) Über die Formel des Quercitrins 46
— Notiz über Methylbrasilin 49
— und *Zeisel S.*, Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (VIII. Abhandlung.) Die Constitution des Tetraäthylphloroglucins 383
Hopfgartner K., Über einige Abkömmlinge der *s*-Disulfobenzoësäure (1 : 3 : 5) 645
Hosaeus W., Über die Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol 323
König J., Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Galcium-, Barium- und Silbersalze. (Mit 1 Tafel) 759
Kostanecki St., v., und *Tambor J.*, Synthese des Gentisins 726
Kreidl I., Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen 93
Kulisch V., Über die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 581
Lachowicz Br., Über die Benzoin- und Benzil-Anilide 269

Digitized by Google

Seite

Landau H., Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Bariums. (Mit 1 Tafel) 694
Lieben Ad., Über Bestimmung von Ameisensäure 717
Lippmann Ed. und *Fleissner F.*, Über das Pseudocinchonin . . . 371
— — Über Isochinin und Nichin. 575
Löwy R., Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalys 116
Mach M., Untersuchungen über Abietinsäure. (I. Mittheilung) . . 184
Meyerhoffer W., Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen. (Mit 1 Tafel) . . 150
— Über kryohydratische Quintupelpunkte. (Mit 3 Textfiguren) 200
Milojković D., Über den Wassergehalt der Calciumsalze der Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure 677
Neumann G., Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang 749
Panics L., Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure . 734
Pollak J., Über Amidoderivate des Phloroglucins 441
Pomeranz C., Über eine neue Isochinolinsynthese. (Vorläufige Mittheilung) 101
Prelinger O., Zur Chemie des Mangans. (Mit 2 Textfiguren) . . . 345
Přibram R., Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze 708
Pum G., Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester 508
Schranzhofer F., Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure 543
— Nachtrag zur Abhandlung: »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure« 659
Schrötter H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen 633
Schuster A., Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidin und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation. (Mit 1 Tafel) 595
Seifert W., Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden. (I. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel) 675
Simonini A., Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen. (II. Abhandlung) 59
Skraup Zd. H., Einige Umwandlungen des Chinins 414
— Über Isomerien in der Schleimsäurereihe 479
— Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen 518
— und *Konek v. Norwall F.*, Über neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Äthyljodid 771
Smoluchowski Th. v., Über die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff 787

Digitized by Google

Seite

Thum A., Beiträge zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure. (I. Mittheilung) 284
Vortmann G., Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. (Mit 3 Textfiguren) 558
Wechsler M., Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren . . 500
Wegscheider R., Über Opiansäureäthylester 309
— Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür 313
— Über Protocatechualdehyd und dessen Überführung in Piperonal 391
Zellner J., Über einige Derivate der δ-Oxycapronsäure 751
Zettel Th., Studien über Cyan 214

Berichtigung

zur Abhandlung: »**Notiz über Methylbrasilin**« von **J. Herzig.**

Seite 50, Zeile 6, 7 und 8 von oben

statt: $\underbrace{C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3}_{69\cdot72\quad 5\cdot81}$ soll es heissen: $\underbrace{C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3}_{69\cdot51\quad 6\cdot09}$

Zeile 15 und 16 von oben

statt: $\underbrace{C_{16}H_{10}O_5(CH_3)}_{28\cdot44}$ soll es heissen: $\underbrace{C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3}_{28\cdot35}$

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. I. UND II. HEFT.

JAHRGANG 1893. — JÄNNER UND FEBRUAR.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TAFEL UND 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1893.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

143.10
1893, May 5 – Oct. 19.
Fermi Fund.

INHALT

des 1. und 2. Heftes Jänner und Februar 1893 des CII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

	Seite
I. Sitzung vom 5. Jänner 1893: Übersicht	3
II. Sitzung vom 12. Jänner 1893: Übersicht	6
III. Sitzung vom 19. Jänner 1892: Übersicht	8
Beill A., Über den Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung. (Mit 1 Tafel)	10
Fernau A., Über Isocarbostyril	20
Herzig J. und *Smoluchowski Th., v.*, Studien über Quercetin und seine Derivate. (VIII. Abhandlung.) Zur Constitution des Fisetols	32
— — Studien über Quercetin und seine Derivate. (IX. Abhandlung.) Über die Formel des Quercitrins	46
— Notiz über Methylbrasilin	49
IV. Sitzung vom 3. Februar 1883: Übersicht	55
V. Sitzung vom 9. Februar 1893: Übersicht	58
Simonini A., Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen. (II. Abhandlung)	59
Donath E., Beitrag zur Kenntniss des Kobalts. (Mit 1 Textfigur)	71
VI. Sitzung vom 16. Februar 1893: Übersicht	87

Preis des ganzen Heftes: 70 kr. = 1 Mk. 40 Pfg.

Digitized by Google

29936

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. SITZUNG VOM 5. JÄNNER 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz und stellt den Antrag, dass der Herr Generalsecretär der kaiserl. Akademie ersucht werde, der Frau Gemalin des Herrn Vicepräsidenten Hofrathes Stefan das tiefe Bedauern über dessen schwere Erkrankung im Namen der Classe mit dem Wunsche auf baldige Wiedergenesung auszudrücken.

Die Mitglieder der Classe stimmen diesem Antrage unter allgemeiner Theilnahme bei.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem am 18. December v. J. erfolgten Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes dieser Classe Sir Richard Owen in London.

Die anwesenden Mitglieder erheben sich zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Das Ehrenmitglied der kaiserl. Akademie, Se. Excellenz Dr. Alexander Freiherr v. Bach, spricht seinen Dank aus für die ihm aus Anlass der Vollendung seines achtzigsten Geburtsjahres von der Akademie übersendete Beglückwünschungs-Adresse.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1892) des 101. Bandes der Abtheilung I der Sitzungsberichte, ferner das Heft X (December 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Arithmetische Untersuchungen«.

Digitized by Google

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende vier Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Studien über Quercetin und seine Derivate« (VIII. Abhandlung), von Dr. J. Herzig und Th. v. Smoluchowski.
2. »Studien über Quercetin und seine Derivate« (IX. Abhandlung), von Dr. J. Herzig und Th. v. Smoluchowski.
3. »Notiz über Methylbrasilin«, von Dr. J. Herzig.
4. »Über Isocarbostyril«, von Albert Fernau.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Prof. F. J. Obenrauch an der Landes-Oberrealschule in Brünn vor, betitelt: »Zur Complanation des dreiachsigen Ellipsoides mittelst elliptischer Coordination«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchung von Dr. L. Réthi, betitelt: »Der periphere Verlauf der motorischen Rachen- und Gaumennerven«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung von Dr. A. Bittner in Wien, unter dem Titel: »Decapoden des pannonischen Tertiärs«.

Diese Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte:

1. Beschreibung der tertiären Decapoden von Klausenburg.
2. Tertiäre Brachyuren aus Croatien.
3. Tertiäre Brachyuren von Walbersdorf im Ödenburger Comitate.

Herr Dr. Alois Kreidl, Assistent am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Weitere Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes. II. Mittheilung. Versuche an Krebsen«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Antonio Favaro, Per il Terzo Centenario della inaugurazione dell'insegnamento di Galileo Galilei nello studio di Padova. 7 Dicembre 1892. Firenze, 1892; 4°.

Carlo F. Ferraris, Onoranze Centenarie a Galileo Galilei. Discorso pronunziato il 7 Dicembre 1892 nell'Aula Magna della R. Università di Padova. Padova, 1892; 4°.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 12. JÄNNER 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Der Vorsitzende gibt der tiefen Trauer Ausdruck über das am 7. Jänner d. J. erfolgte Ableben des Vicepräsidenten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

des Herrn k. k. Hofrathes

Dr. JOSEF STEFAN.

Die anwesenden Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Digitized by Google

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1892) des 101. Bandes der Abtheilung I der Sitzungsberichte, ferner den II. Band (Jahrgang 1881) der von der Buchhandlungsfirma Mayer & Müller in Berlin durch anastatisches Verfahren hergestellten Neuauflage der Monatshefte für Chemie vor.

Die königliche Akademie der Wissenschaften in Turin übermittelt das Programm für den neunten Bressa'schen Preis.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Alfred Beill: »Über den Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Arthur Cayley, The Collected Mathematical Papers. Vol. V. Cambridge, 1892; 4°.

Omboni, G., Achille de Zigno. Cenni biografici estratti dal discorso d'apertura della riunione della Società Geologica Italiana in Vicenza nel Settembre 1892. Padova, 1892; 8°.

Volger, G. H. Otto, Die Lichtstrahlen. Allgemein-verständliche Begründung eines bisher nur beiläufig behandelten, wichtigen Abschnittes der »physiologischen Optik«. Emden, 1892; 8°.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 19. JÄNNER 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Toldt überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung: »Über die massgebenden Gesichtspunkte in der Anatomie des Bauchfelles und der Gekröse«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta in Wien: »Über das Emissionsspectrum des elementaren Siliciums und den spectrographischen Nachweis dieses Elementes«.

Ferner überreicht Herr Hofrath v. Lang eine zweite Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta: »Über das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes im Inductionsfunken und über das ultraviolette Funkenspectrum nasser und trockener Holzkohle«.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Dr. Max Margules, betitelt: »Luftbewegungen in einer rotirenden Sphäroidschale«. (II. Theil.)

Digitized by Google

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über symmetrische Functionen der Wurzeln einer algebraischen Gleichung«.

Herr Dr. Carl Diener, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, erstattet einen kurzen Bericht über die im Sommer des verflossenen Jahres im Auftrage der kaiserl. Akademie und der indischen Regierung unternommene geologische Expedition in den Central-Himalaya von Johar, Hundés und Painkhánda und legt die von ihm während derselben angefertigten Photogramme und Skizzen vor.

Digitized by Google

Über den Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung

von

Alfred Beill.

(Mit 1 Tafel.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Von den zahlreichen Untersuchungen, welche sich in der Literatur über diesen Gegenstand vorfinden, erwähne ich folgende:

L. Babo[1] liess Sauerstoff durch sein Ozonisationsrohr strömen, unter Abkühlung, eventuell Erwärmung desselben. Er bestimmte die Ozonmenge in dem über Wasser aufgefangenen Gase mittelst Jodtitration. Es wurden Versuche zwischen —21° C. und +140° C. gemacht, die Resultate fielen aber ganz unregelmässig aus. Er schliesst daraus, dass zwischen —19° C. und +95° C. die Differenz der Temperatur so gut wie keinen Einfluss auf die Stärke der Ozonisation ausübt, dass diese aber von da an allmälig schwächer wird und über +130° C. kaum mehr erfolgt.

Hautefuille und Chappuis[2] benützten einen Apparat von Berthelot, um eine gegebene Menge Sauerstoff, unter Variiren des Druckes und der Temperatur zu ozonisiren. Bei 760 *mm* Druck fanden sie folgendes Gewichtsverhältniss an Ozon:

---

[1] Annalen der Chem. und Pharm., 1863, Supplementband II.

[2] Compt. rend., 91.

Digitized by Google

Für Temperatur —23°.....0·214
» » 0°.....0·149
» » +20°.....0·106

Noch eine Arbeit will ich erwähnen, wenn auch dieselbe in keiner directen Beziehung mit der vorliegenden steht. Es sind dies die Untersuchungen von Th. Andrews und Tait.[1] Ich habe einige von den beiden Forschern beobachteten Phänomene bestätigt und mein Apparat war nur eine Modification des ihrigen.

Meine ersten Versuche, bei denen ich Sauerstoff durch eine Siemens'sche Röhre streichen liess, das Ozon mittelst arseniger Säure[2] absorbirte, und mit Jod titrirte, ergaben ganz unregelmässige Resultate. Doch wenn ich die Versuche, die unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Stromstärke) gemacht wurden, nach der Schnelligkeit, mit welcher Sauerstoff die Ozonisationsröhre passirte, zusammenstellte, zeigte sich eine Regelmässigkeit, wie folgende Tabelle beweist:

Bei Temperatur 0° C.

1 *l* passirte den Ozonigator in Minuten	137	174	192	266
Ozonmenge (O_3) in 1 *l* berechnet in Grammen	0·054	0·064	0·071	0·092

Die Zeit übt somit einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf die Ozonbildung, ich entschloss mich daher, eine bestimmte Sauerstoffmenge durch eine bestimmte Zeit dem Inductionsstrome auszusetzen.

Mein Apparat (Fig. 1) bestand aus zwei ineinandergeschobenen, oben zusammengelötheten Glasröhren *(a)*, von denen die äussere aussen, die innere innen mit Stanniol belegt war. Die lichte Weite betrug 1·8 *cm* und 0·9 *cm*, die Dicke des Glases 0·93 *mm* und 0·88 *mm*, die Länge des Ozonigators 9 *cm*, Volumen 14·94 cm^3. An diese Ozonisationsröhre wurde

[1] Pogg. Ann., 112 und 152.
[2] Thenard., Compt. rend., 1872.

Digitized by Google

oben ein dickwandiges, mit einem sehr guten Geissler'schen Hahne *(c)* versehenes Capillarrohr angelöthet, unten ein langes ebensolches Rohr, welches die Verbindung mit der Messvorrichtung herstellte. Die letztere *(b)* bestand aus einem in $^1/_{100}\,cm^3$ getheilten Glasrohr, an welches ein weiteres angelöthet war. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, gestattete die Messvorrichtung, das Gas mit Schwefelsäure abzusperren, und durch Zu- oder Abfliessenlassen derselben das Gas unter Atmosphärendruck zu beobachten.

Bei *d* befand sich ein Glasschliff, welcher ermöglichte, das System mit einer Wasserstrahlsaugpumpe in Verbindung zu setzen. Der Ozonigator *(a)* befand sich in einem cylindrischen Gefässe *(e)*, welches oben mittelst eines Korkes *(l)* luftdicht verschlossen war. Das Gefäss gestattete drei Verbindungen *(f, g, h)*. *i* ist ein Thermometer, *k* ein mit Luft gefüllter Mantel, welcher das Gefäss *(e)* vor äusseren Temperaturveränderungen schützte.

Ich entwickelte Sauerstoff aus Mangansuperoxyd in einem schwerschmelzbaren Glasrohre *(n)*, welches mittelst eines Kautschukstöpsels mit dem Quecksilbermanometer *(m)* und weiter mit einem mit Glasperlen und Schwefelsäure gefüllten U-Rohr in Verbindung stand.

Das Volum des Ozonigators *(a)* wurde durch Wägen bestimmt.

Alle Theile des Apparates wurden vorher mit Salpetersäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet; das Quecksilber ausgekocht; Mangansuperoxyd mit einer kleinen Quantität chlorsaurem Kali stark erhitzt, ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und in noch heissem Zustande in das Rohr *(n)* gebracht. Ich verband das Rohr mit dem Apparate, nachdem ich noch einen losen Glaswollebausch eingeschoben habe. Der Hahn *c* wurde aufgemacht, bei *d* das Rohr der Saugpumpe mittelst eines Schliffes angesetzt und das ganze System bis auf wenige Centimeter, unter Erwärmung der leichter zugänglichen Theile, ausgepumpt. Hierauf schloss ich die Pumpe ab, und erhitzte stark einen kleinen Theil des Mangansuperoxyd. Nachdem sich der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt hat, liess ich die Pumpe von neuem wirken und wiederholte die

Digitized by Google

Procedur drei- bis viermal. Auf diese Weise erhielt ich den Ozonisator mit vollkommen reinem Sauerstoff gefüllt.

Als Stromquelle dienten drei Bunsenelemente. Die betreffende Anordnung ist aus dem Schema (Fig. 2) ersichtlich. Da die Intensität des Stromes von grossem Einflusse auf die Menge des gebildeten Ozons ist, war es immer mein Streben, mit möglichst gleichmässigen Strömen zu arbeiten. Die gröberen Stromschwankungen wurden durch stärkere oder schwächere Concentration der in den Elementen befindlichen Schwefelsäure ausgeglichen. Bei feineren Schwankungen geschah dies mittelst eines einfachen Rheostaten. Derselbe bestand aus zwei $2 \cdot 5\,m$ langen, parallel laufenden Eisendrähten, zwischen welchen ein verschiebbarer Quecksilbercontact hergestellt war. Zur Controle diente ein Ampèrometer. Dasselbe war derart eingeschaltet, dass es sich durch Eintauchen des Verbindungsdrahtes in das eine oder andere Quecksilbernäpfchen in oder ausser Function setzen liess. Diese Anordnung ermöglichte, ohne Zeitverlust die eventuellen Stromschwankungen auch während des Ganges der Ozonisation von Zeit zu Zeit zu beobachten.

Der Apparat zur Messung der Funkenlänge (Fig. 3) bestand aus einem Glaskugelrohr von circa 7 *cm* Durchmesser, welches mit einem $CaCl_2$-Thurm verbunden war. Bei *a* wurde ein Pt-Draht eingeschmolzen, der Draht *b* liess sich in einer Korkführung verschieben. An demselben war eine Marke *(c)* angebracht, und an einer daneben befindlichen Scala *(d)* konnte man den Abstand beider Drähte ablesen. Behufs Messung der Funkenlänge wurden die beiden Drähte mit den Polen des Inductionsapparates leitend verbunden, mittelst eines bei *e* angesetzten Aspirators ein langsamer Luftstrom durchgezogen, die Spitzen soweit einander genähert, bis regelmässige Funken durchzuschlagen begannen. Dieser Abstand wurde an der Scala abgelesen.

Ich liess den Strom immer 30 Minuten durch den Ozonisationsapparat gehen. Zwar beobachtete ich bei einigen speciell zu diesem Zwecke ausgeführten Versuchen, dass die Ozonisation über zwei Stunden dauern kann, doch sind die Mengen des sich bildenden Ozons bereits so klein, dass sie ausser Acht gesetzt werden können, um so mehr, wenn es sich um ver-

Digitized by Google

gleichende Bestimmungen, also um relative Mengen handelt. Der weitaus grösste Theil bildet sich in den ersten 10 Minuten, nach 20 Minuten ist gewöhnlich eine Volumverminderung bereits kaum bemerkbar.

Um in verschiedenen Temperaturen arbeiten zu können, wurden die drei Öffnungen *(f, g, h)* des Cylinders *(e)* mit entsprechenden Apparaten verbunden.

Für Temperaturen zwischen 0° C. und +20° C. setzte ich bei *f* den Schlauch einer Körting'schen Wasserstrahl-Saugpumpe an. Durch die Öffnung *h* trat die mit Schwefelsäure getrocknete Luft ein. Das Gefäss *e* wurde mit Äther gefüllt, der verdunstete Äther durch frischen ersetzt, mittelst einer bei *g* angebrachten Verbindung. Sonst war die Öffnung *g* geschlossen. Zur Regulirung des Luftstromes dienten zwei bei *f* und *h* angebrachte Schraubenquetschhähne. Bei dieser Anordnung liess sich die Temperatur mit Leichtigkeit sehr constant halten. Die momentanen Schwankungen betrugen kaum 1° C.

Für Temperaturen über +20° C. wurden Dämpfe schlechter Leiter: Äther, Chloroform, Alkohol, Toluol, Xylol, Anilin benützt. Zu diesem Zwecke wurden die erwähnten Flüssigkeiten in einem circa 200 cm^3 fassenden Kolben bis zum Sieden erhitzt, und der Kolben mit dem Gefäss *e* derart verbunden, dass der Dampf bei *g* eintrat, und die condensirte Flüssigkeit durch *h* in den Kolben zurückkehrte. Bei *f* setzte ich einen Rückflusskühler an. Die beobachteten Temperaturen entsprechen nicht genau den Siedepunkten der betreffenden Stoffe, weil die letzteren nicht rein waren, doch wurden constante Temperaturen erhalten.

Für Bestimmungen bei Temperatur —20° C. und —45° C. wurde der Kork *(l)* entfernt, die Öffnungen *h* und *g* geschlossen, das Gefäss *(e)* mit Äther gefüllt und durch Zugabe fester Kohlensäure, die Temperatur erniedrigt. Durch Eintragen von ganz kleinen Stücken CO_2 liess sich die Temperatur bis auf wenige Grade constant halten.

Die Temperatur —73° C. erhielt ich mittelst eines CO_2-Breies. Zu diesem Behufe wurden die beiden Gefässe *e* und *k* entfernt, durch entsprechende Biegung der Glasröhren der Ozonigator in horizontale Lage gebracht und in ein aus starker Pappe angefertigtes, mit einem dicken Tuchüberzug versehenes

Digitized by Google

Gefäss gelegt. Ich füllte das Pappegefäss mit fester Kohlensäure und befeuchtete diese mit einigen Tropfen Äther.

Die Temperaturen über —20° C. wurden mit einem Quecksilberthermometer unter —20° C. mit einem Schwefelkohlenstoffthermometer gemessen. Die Scala des letzteren wurde mittelst Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers und des Quecksilbers corrigirt.

In der unten angegebenen Versuchsreihe ist der Procentgehalt an Ozon verhältnissmässig klein (Maximum $10 \cdot 4\%$ bei —73° C.). Der Grund davon ist in den starken Glaswänden meiner Ozonisationsröhre und in dem schwachen Inductionsstrome zu suchen. Doch lagen besondere Gründe vor, dem absoluten Procentgehalte nur eine untergeordnete Beachtung zu schenken: Das Wichtigste war eine grössere Anzahl der Bestimmungen in einem und demselben Apparate unter möglichst denselben Umständen auszuführen. Bei Anwendung starker Ströme, eventuell schwacher Glaswände des Ozonigators, kam es zu oft vor, dass ein zufälligerweise stärkerer Funke — bei Rumkorff'schen Inductionsapparaten mit Stanniolcondensatoren kommen solche oft vor — den Apparat zerschlug. Mit zunehmender Stromstärke oder, was auf dasselbe herauskommt, mit abnehmender Glasdicke des Ozonigators, wächst die Ozonmenge rapid. Spuren von Verunreinigungen, insofern sie den Leitungswiderstand des Sauerstoffs vermindern, wirken ebenfalls fördernd auf die Ozonmenge. Hautefuille und Chappuis[1] beobachteten, dass eine Beimischung von Stickstoff oder Wasserstoff auf die Ozonbildung günstig wirkt, wie auch, dass — bei gleicher Temperatur und Druck — die Menge des gebildeten Ozons beträchtlich grösser ist bei Gegenwart von Wasserstoff als bei Gegenwart von Stickstoff.

Der Umstand, dass reiner Sauerstoff mit abnehmender Temperatur immer schlechterer Leiter wird, wirkt der Zunahme des Ozongehaltes entgegen. Meine Versuche fingen schon etwas über 0° C. an, unregelmässige Resultate zu ergeben. Um wieder unter einander stimmende Resultate zu erhalten, entschloss ich mich, das mit Schwefelsäure gefüllte U-Rohr durch ein Chlor-

[1] Compt. rend., 91, p. 762.

Digitized by Google

calciumrohr zu ersetzen, bei welcher Zusammenstellung der Sauerstoff eine Spur Feuchtigkeit enthält. Die entsprechenden Versuche ergaben eine Linie von derselben Neigung wie bei reinem Sauerstoffe, nur wurde der Procentgehalt an Ozon etwas erhöht.

Die Berechnung geschah auf Grund der Volumverminderung. Die Grösse der Contraction wurde mit 2 multiplicirt und daraus der Procentgehalt berechnet. Die angegebenen Zahlen sind also Volumprocente. Da bei Temperaturen unter 0° C. der Vergleich der Volumina vor und nach dem Versuche, bei genau derselben Temperatur umständlich war, berechnete ich die Ozonmenge mittelst Titration. Zu diesem Behufe wurde bei *d* (Fig. 1) ein eingeschliffenes Glasrohr (Fig. 4) angesetzt, und mit einigen Tropfen H_2SO_4 gedichtet. In das Rohr wurde reine Glaswolle gebracht und diese mit 1 cm^3 titrirter Arseniksäurelösung befeuchtet. Dann erhitzte ich das Mangansuperoxyd (Fig. 1 *u*) mässig, öffnete den Hahn *c* und spülte mit einem sehr langsamen Strome Sauerstoffs das Ozon aus dem Ozonigator aus. Auf diese Weise gelang es, das Ozon vollständig zu absorbiren: das austretende Gas bläute das JK-Papier nicht und war geruchlos. Die überschüssige arsenige Säure titrirte ich, nach Mohr, mit Jod.

Alle hier angegebenen Bestimmungen wurden unter folgenden Umständen gemacht:

3 Bunsen'sche Elemente,
Stromstärke 2·6 Ampère,
Funkenlänge 22·5 *mm*,
Dauer der Ozonisation 30 Minuten.

Ich erhielt dabei folgende Zahlen:

Reiner Sauerstoff, mit Schwefelsäure getrocknet.

Temperatur	Niveau		Contraction	O_3%
	Anfang	Ende		
0°	2·17	1·815	0·355	4·7
0	2·01	1·59	0·42	5·6
+10	1·59	1·21	0·38	5·0

Digitized by Google

Temperatur	Niveau		Contraction	O_3%
	Anfang	Ende		
+25°	2·24	1·98	0·26	3·4
+25	2·15	1·82	0 33	4·4
+35	1·73	1·42	0·31	4·1
+35	1·775	1·55	0·225	3·0
+59	2·955	2·73	0·225	3·0
+59	2·422	2·26	0·162	2·1
+78	0·80	0·705	0·095	1·3
+78	2·023	1·895	0·128	1·6
+109	1·755	1·692	0·063	0·8
+109	2·475	2·43	0·045	0·6
+132	2·13	2·105	0·025	0·3
+170	mittelst JK-Papier nachweisbar.			

Bei chlorcalcium-trockenem Sauerstoffe erhielt ich folgende Ergebnisse:

Bei Temperatur +20°.....5·2%
» » 0°.....6·8%
» » —20°.....7·9 und 7·7%
» » —46°.....9·2%
» » —73°.....10·4%.

Die Ozonmenge wurde bei —20°, —46° und —73° mittelst oben erwähnter Titration bestimmt.

Im Coordinatensystem (Fig. 6) geordnet, bilden die relativen Ozonmengen eine fast gerade Linie. Die obere Linie — zwischen +20° und —73° — wurde aus $CaCl_2$-trockenem, die untere — zwischen 0° und +170° — aus SO_4H_2-trockenem Sauerstoffe erhalten. Mit abnehmender Temperatur wächst der Ozongehalt in reinem Sauerstoff ständig, aber sehr langsam. Ich vermuthe, dass die mit der fallenden Temperatur abnehmende Leitungsfähigkeit des reinen Sauerstoffes der schnellen Zunahme an Ozongehalt entgegenwirkt.

Digitized by Google

Ich will noch einen interessanten Zustand des Sauerstoffes erwähnen, den ich gelegentlich beobachtet habe. Zu meinen Vorversuchen benützte ich unter anderem ein Ozonisationsrohr (Fig. 5), welches, nachdem es mit möglichst reinem Sauerstoff gefüllt war, einerseits zugeschmolzen wurde. Ich beabsichtigte, nach einer jeden Bestimmung das Ozon mittelst glühenden Platindrahtes zu zerstören,[1] um eine ganze Versuchsreihe auszuführen, ohne den Apparat mit frischem Sauerstoff füllen zu müssen. Die Resultate waren ganz zufriedenstellend, doch nach einer längeren Reihe von Bestimmungen bemerkte ich sehr grosse Unregelmässigkeiten. Ich fand, dass sich der Sauerstoff, wenn er knapp nach dem Glühen des Pt-Drahtes der Wirkung des Inductionsstromes unterworfen wurde, sehr oft nicht ozonisiren liess. Es trat eine rapide Volumvergrösserung ein, die so lange unverändert dauerte, bis der Strom geöffnet wurde. War dies geschehen, so verminderte sich das Volum langsam, bis es das ursprüngliche Niveau erreichte. Je stärker und länger der Pt-Draht geglüht wurde, desto leichter trat dieser Zustand ein. Dieser Zustand war labil: er dauerte circa eine Stunde, manchmal länger. Nach Verlauf dieser Zeit liess sich der Sauerstoff von neuem ozonisiren, wie zuvor.

Einen ähnlichen Zustand beobachteten auch Andrews und Tait.[2] Nach ihnen wird dieser erzeugt, wenn man einige Minuten lang einen Strom starker, elektrischer Funken durch Sauerstoff leitet, der eine Spur von Stickstoff enthält. Sie geben an, dass durch diese Behandlung der Sauerstoff unfähig wird sich unter der Wirkung der stillen Entladung zusammenzuziehen und in Ozon zu verwandeln; er erlangt nur durch Erwärmung oder durch ein mehrstündiges Stehenlassen seine gewöhnliche Beschaffenheit. Wenn der Stickstoff nicht mehr als $^1/_{500}$ des ganzen Volumens betrug, konnten sie diesen Zustand nicht mehr als zwei- oder dreimal hervorbringen. Sie erklären ihn durch die Gegenwart einer Spur Untersalpetersäure, die durch die elektrischen Funken erzeugt wird.

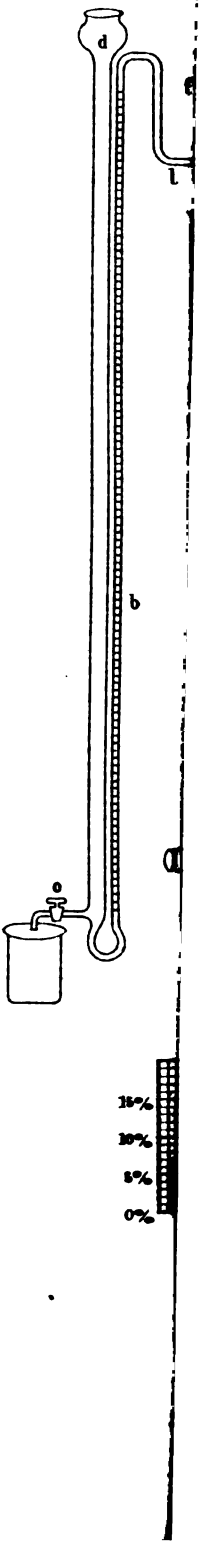
Mein Apparat war mit elektrolytischem, möglichst reinem Sauerstoff gefüllt. Zur Elektrolyse benützte ich concentrirte

[1] Compt. rend., 57, Soret.

[2] A. a. O.

Digitized by Google

A. Beill



Digitized by Google

Digitized by Google

ausgekochte Kupfersulfatlösung. Der fertig zusammengestellte Apparat wurde unter Erwärmung der leichter zugänglichen Theile ausgepumpt und der Strom von drei starken Bunsenelementen auf 24 Stunden geschlossen. Hierauf wurde der Ozonigator einerseits zugeschmolzen, anderseits mit H_2SO_4 abgesperrt. Eine nachherige Veränderung des abgesperrten Gases ist daher ausgeschlossen.

Dennoch beobachtete ich nach einer längeren Versuchsreihe die oben angegebene Veränderung des Sauerstoffzustandes. Wenn diese, auch in meinem Falle in der Wirkung einer Spur von Stickstoff ihren Grund hätte, so bliebe es unaufgeklärt, warum dieser Zustand erst nach einer längeren Versuchsreihe zum Vorschein kam. Es steht der Gedanke am nächsten, dass hier die Ursache in einer Veränderung des Platindrahtes durch starkes Glühen zu suchen ist. Man kann an fein zerstäubtes Platin oder an dessen unbeständige Sauerstoffverbindungen denken, welche die Ozonbildung hemmen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Professor Lieben für die freundliche Unterstützung zu danken, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.

Digitized by Google

Über Isocarbostyril

von

Albert Fernau.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Nachdem Weidel[1] durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin eine Condensation desselben herbeiführte, habe ich das Isochinolin der gleichen Behandlung unterworfen, um das dem Dichinolyl entsprechende Diisochinolyl darzustellen.

Das Isochinolin, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, wurde zunächst sorgfältig getrocknet und wiederholt fractionirt. Das Destillat geht zwischen 237° C. — 238° C. (uncorr.) über, erstarrt bei 0° C. vollständig, schmilzt bei 22° C. und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2293 *g* Substanz lieferten 0·702 *g* Kohlensäure und 0·1135 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		C_9H_7N
C	83·49	83·72
H	5·50	5·42

Das Präparat ist demnach chemisch reines Isochinolin.

Bei Einwirkung des Natrium auf Isochinolin beobachtet man dieselben Erscheinungen, wie sie Weidel[2] bei der Bildung des Dichinolyl beschrieben hat, und es gelingt auch, aus der Reactionsmasse ein krystallisirtes Product vom constanten Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) abzuscheiden, welches seiner Entstehungsweise nach als Diisochinolyl anzusprechen wäre. Die Ausbeute ist indess so gering, dass an eine ausführliche

[1] Monatshefte 2, S. 491; 7, S. 326.

[2] Monatshefte 2, S. 491; 7. S. 326.

Digitized by Google

Untersuchung des Körpers nicht zu denken war, und ich versuchte daher, durch Verwendung anderer Condensationsmittel die Ausbeute zu steigern. In der That wird dieselbe weit günstiger, wenn man an Stelle des Natriums, Kalium auf Isochinolin einwirken lässt; denn schon bei gewöhnlicher Temperatur werden bis 10% der bei 209° C. schmelzenden Substanz gebildet. Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgende Darstellungsweise als die vortheilhafteste befunden:

In einem geräumigen Kochkolben trägt man vollkommen wasserfreies Isochinolin (50 *g*) und beiläufig den vierten Theil mit einer Presse in Fadenform geschnittenes Kalium ein. Das Isochinolin erwärmt sich von selbst beim Eintragen des Metalls auf 70—80° C. und wird dunkelbraun. Man erwärmt zunächst im Wasserbade durch 4—5 Stunden unter wiederholtem Schütteln; hierauf überträgt man den Kolben in ein Ölbad und erhitzt eine Stunde auf 170°—180° C.; es tritt hiebei mässiges Schäumen ein. Vortheilhaft ist es, während dieses letzten Stadiums noch kleine Mengen von Kalium (0·5 *g*) zuzusetzen. Beim Erhitzen mit Kalium wird das Isochinolin immer dunkler und dickflüssiger und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, violettbraunen Masse. Man leert den Kolbeninhalt noch warm in eine der Luft reichlich Zutritt gestattende Schale und lässt durch circa 12—15 Stunden stehen. Die anfangs violettbraune Masse wird dabei immer heller und verwandelt sich schliesslich in ein dickflüssiges gelbrothes Öl, das in Alkohol leicht und vollständig löslich ist. Dadurch wird das noch etwa unveränderte Kalium zerstört; es empfiehlt sich, absoluten Alkohol anzuwenden, da sonst leicht Entzündung eintreten kann. Von der dunkelgefärbten Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit grossen Mengen Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben resultirt eine rothbraune, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle (*a*) abscheidet, die von der öligen Lauge durch Absaugen getrennt werden. Der in Lösung bleibende Antheil von *a* wird durch Destillation gewonnen, wobei vorerst ein zwischen 225—240° C. siedendes Öl (*b*) übergeht; bei circa 400° C. endlich verflüchtigt sich die obenerwähnte Verbindung, welche im Retortenhals und in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit

Digitized by Google

wenig Äther gewaschen und gemeinsam mit der Partie *a* gereinigt. Die Reinigung gelingt sehr leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle. Es erscheint von Vortheil, die Substanz, welche nicht allzu leicht von Alkohol aufgenommen wird, in grösserer Menge desselben zu lösen. Im reinen Zustande krystallisirt der Körper in farblosen, prächtig glitzernden, langen Nadeln, die den scharfen Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) zeigen, welcher auch beim Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln keine Veränderung erfährt. Die Base ist unzersetzt flüchtig, sublimirt bereits unter dem Schmelzpunkt. In kaltem Wasser ist sie kaum, in kochendem etwas leichter löslich. Siedender Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther nehmen die Substanz leicht auf, in Ligroin dagegen ist dieselbe fast unlöslich. Die Verbindung kann in wohl ausgebildeten, monoklinen Tafeln erhalten werden, wenn eine Lösung derselben in grösserer Menge Alkohol langsam über Schwefelsäure verdunsten gelassen wird. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, die Verbindung einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen; er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem monoklin.

Elemente $a : b : c = 1 \cdot 8500 : 1 : 1 \cdot 25995$.

$a/c = 93° 22'$.

Beobachtete Flächen 100, 001, 110, 121, $\bar{1}21$, $\bar{1}01$.

Die Krystalle bilden lange, der Axe *b* parallele Nadeln.«

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1. 0·1975 *g* Substanz lieferten 0·5315 *g* Kohlensäure und 0·085 *g* Wasser.
2. 0 2276 *g* Substanz lieferten 0·6206 *g* Kohlensäure und 0·0982 *g* Wasser.
3. 0·201 *g* Substanz gaben bei 752 *mm* Barometerstand und 19° C. 17·5 cm^3 Stickstoff.
4. 0·298 *g* Substanz lieferten bei 753 *mm* Barometerstand und 18° C. 25·6 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	74·38	74·36	—	—
H	4·78	4·79	—	—
N	—	—	9·8	9·9

Digitized by Google

Diese Werthe beweisen, dass die durch Einwirkung von Kalium auf Isochinolin entstehende Base nicht das erwartete Diisochinolyl vorstellt und ergeben das überraschende Resultat, dass Sauerstoff in das Molekül des Isochinolin eingetreten ist.

Die gefundenen Zahlen führen zur Formel eines Oxyisochinolin — C_9H_7NO, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

In 100 Theilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für C_9H_7NO
C	74·35	74·49
H	4·75	4·83
N	9·85	9·66

Die gegebene Formel konnte durch die Ermittlung des Moleculargewichtes im Eykman'schen Depressimeter bestätigt werden; die Bestimmungen ergaben folgendes Resultat:

1. 0·3345 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz in 17·32 Phenol gelöst, führte eine Depression von 0·975° herbei.
2. 0·335 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz in 18·02 Phenol gelöst, führte eine Depression von 0·92° herbei.

Daher Moleculargewicht:

I.	II.	C_9H_7NO
151·2	153·6	145

Zur weiteren Erhärtung der Formel versuchte ich, das Chlorhydrat der Base zu analysiren; dasselbe wird durch Abdunsten einer Lösung der Base in nicht allzu verdünnter Salzsäure in Form farbloser, feiner, schwach seidenglänzender langer Nadeln erhalten, die sowohl durch Wasser als auch beim Trocknen vollständig zersetzt werden.

Das Platindoppelsalz ist sehr schwer löslich und fällt daher beim Zusammenbringen einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid in gelben Krystallnadeln aus. Die Verbindung wird durch Wasser in ihre Componenten zerlegt. Die Analyse der abgesaugten und mit concentrirter Salzsäure gewaschenen, hierauf im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

Digitized by Google

1. 0·37758 *g* Salz gaben 0·10925 *g* Platin.
2. 0·513 *g* Salz gaben 0·149 *g* Platin.
3. 0·3095 *g* Salz gaben 0·3845 *g* Chlorsilber

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$(C_9H_7NOHCl)_2+PtCl_4$
Pt	28·94	29·04	—	27·99
Cl	—	—	30·7	30·45

Der zu hoch gefundene Platingehalt erklärt sich daraus, dass das Salz wegen seiner Unbeständigkeit nicht genügend von Platinchlorid gewaschen werden konnte.

Das Oxyisochinolin verbindet sich auch mit Metallen; die Kaliumverbindung kann durch Auflösen der Substanz in concentrirter Kalilauge erhalten werden, bei Zugabe von Wasser jedoch scheidet sich das Phenol wieder aus. Desshalb habe ich auf die Untersuchung dieser Substanz verzichtet und mich bemüht, durch andere Reactionen die Natur der Verbindung aufzuklären.

Die Ansicht, dass ein Phenol des Isochinolin vorliegt, findet eine gewichtige Stütze dadurch, dass ich bei der Reduction des Körpers mit Zinkstaub Isochinolin erhielt.

Destillation mit Zinkstaub.

Ein Gemisch der Substanz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub wurde in einem knieförmig gebogenen Rohr erhitzt; es ist von Vortheil, eine längere Schicht Zinkstaub vorzulegen, um eine möglichst durchgreifende Reduction zu erzielen. Dieselbe tritt schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur ein. Zunächst entweicht Wasser, späterhin weisse Dämpfe, die in der Vorlage zu einem braunrothen Öl condensirt werden. Durch Destillation im Dampfstrom kann das Product gereinigt werden. Das wässerige Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, eingedampft, mit Kali zersetzt und die abgeschiedene Base mit Äther ausgezogen. Man erhält nach dem Verdunsten desselben und Trocknen des hinterbleibenden Öls schon durch einmalige Destillation reines Isochinolin, welches bei 237° C. (uncorr.) siedet, bei 0° C. erstarrt und den Schmelzpunkt 22° C. besitzt.

Digitized by Google

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den für Isochinolin gerechneten vollkommen übereinstimmen:

0·286 *g* Substanz verbrannte zu 0·874 *g* Kohlensäure und 0·144 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_3N
C	83·34	83·72
H	5 59	5·42

Die Ausbeute ist eine befriedigende; man erhält aus 6 *g* Oxyisochinolin bei $1^1/_2$ *g* reines Isochinolin.

Dieses Verhalten liefert den Beweis, dass die durch Einwirkung von Kalium auf Isochinolin entstehende Verbindung ein Oxyisochinolin darstellt, welche Thatsache durch die

Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von freiem Alkali

bestätigt wurde.

3 *g* des Phenol werden in 8—10 Theilen Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und Jodmethyl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht (5—6 Stunden). Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt ein gelbliches Öl, das im Vacuum bei 120° getrocknet und dann bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde. Zuerst gehen einige Tropfen Wasser und Äther über, bei circa 340° C. destillirt ein farbloses dickflüssiges Öl, das beim Abkühlen zumeist zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, manchmal aber sehr lange flüssig bleibt und nur durch anhaltendes Reiben oder Einbringen eines Kryställchens zur Erstarrung gebracht werden kann. Schon durch einmaliges Destilliren erhält man den Äther völlig rein, denn durch Wiederholung dieser Operation findet eine Veränderung im Schmelzpunkte nicht mehr statt. Der Körper schmilzt bei 54° C., siedet über 300° C., ist in Wasser und in Kalilauge unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Äther und Säuren aufgenommen.

Die Analyse der bei 120° C. im Vacuum getrockneten Substanz erweist dieselbe als den erwarteten Methyläther.

Digitized by Google

0·2355 *g* Substanz gaben 0·65 *g* Kohlensäure und 0·121 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_9NO$
C	75·39	75·47
H	5·71	5·66

Zur Abspaltung der Methoxylgruppe habe ich den Äther im Zeisel'schen Apparat mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Die Bestimmung ergab ein negatives Resultat, woraus sich mit Bestimmtheit folgern lässt, dass diese Verbindung keine Methylgruppe enthält, sondern dass die Anlagerung der Methylgruppe am Stickstoff gemäss der Formel $C_9H_6ON—CH_3$ stattgefunden hat, dass hier demnach der Pseudoäther des Oxychinolins vorliege.

Dieser Äther gibt ein gut krystallisirendes Quecksilberdoppelsalz, welches erhalten wird, wenn man die salzsaure Lösung der Base mit Sublimatlösung versetzt. Es scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Das Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt nicht sehr scharf bei 131° C. (uncorr.).

Da bekanntlich das α-Oxychinolin mit Jodmethyl bei Anwesenheit von freiem Alkali den Pseudoäther[1] liefert, das Silbersalz jedoch des α-Oxychinolin mit Jodmethyl den wahren Äther[2] gibt, so habe ich versucht, den voraussichtlich existenzfähigen wahren Äther meines Oxyisochinolin durch die

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz

herzustellen.

Da die Kaliumverbindung des Phenols mit Wasser dissociirt, muss man zur Darstellung des Silbersalzes alkoholisches Kali anwenden. 2 *g* Oxyisochinolin wurden in der nothwendigen Menge kalten Alkohol gelöst, die berechnete Menge Kali zugefügt und das nun in Lösung befindliche Kalisalz mit der berechneten Menge Silbernitrat umgesetzt. Das Silbersalz ist

---

[1] Berichte, XX, 2010.

[2] Berichte, 14, 1917; 15, 335 und 2103.

Digitized by Google

in Alkohol und Wasser unlöslich, scheidet sich als mikrokrystallinischer weisser Niederschlag aus, es ist licht- und luftunempfindlich und kann durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Das bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknete Silbersalz wird mit Äther durchgefeuchtet und mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr bei 100° C. erhitzt. Die Umsetzung erfolgt nur allmälig und wird bis zur vollständigen Abscheidung des Jodsilber fortgesetzt, was circa 12—15 Stunden erfordert. Der Rohrinhalt wird in Äther aufgenommen, die Lösung von Jodsilber filtrirt und der Äther abgedunstet. Das zurückbleibende dünnflüssige Öl wurde im Vacuum bei 120° C. getrocknet und hierauf bei gewöhnlichem Druck destillirt. Hiebei geht erstlich Wasser und Äther über, bei circa 240° C. ein farbloses Öl, welches trotz längeren Verbleibens in einer Kältemischung nicht erstarrte. (Wegen zu geringer Menge konnte eine genaue Siedepunktbestimmung nicht vorgenommen werden.)

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0·2015 *g* Substanz verbrannte zu 0·5545 *g* Kohlensäure und 0·1078 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_9NO$
C	75·05	75·47
H	5·89	5·66

Dass dieser Äther als der wahre anzusehen ist, erweist der Umstand, dass derselbe bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung quantitativ Jodmethyl abspaltet, wie die folgenden Zahlen bestätigen:

0·1445 *g* Substanz gaben 0·210 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

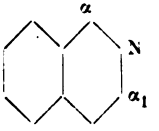
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NO-CH_3$
OCH_3	19·24	19·49

Dieser Äther gibt auch ein Quecksilberdoppelsalz, welches in gleicher Weise, wie es beim Pseudoäther angegeben ist, dargestellt wird. Das Salz ist im Wasser schwer löslich und schmilzt bei 156° C. (uncorr.).

Digitized by Google

Mein Oxyisochinolin gibt, wie aus den vorstehenden Angaben hervorgeht, zwei isomere Äther, vermag daher tautomer aufzutreten.

Da das Isochinolin zwei Oxyproducte liefern kann, welche die



Hydroxylgruppe in der α_1- oder α-Stellung besitzen, somit zwei Verbindungen existiren können, die tautomer zu reagiren vermögen, so ist durch die bisherigen Beobachtungen die Stellung der OH-Gruppe in meinem Oxyisochinolin noch nicht sichergestellt.

Von den beiden Oxyisochinolinen ist zur Zeit nur das α-Oxyisochinolin (Isocarbostyril) bekannt und wurde erst jüngst von E. Bamberger[1] gelegentlich seiner schönen Untersuchung der Oxydationsproducte des β-Naphthochinon erhalten; die α-Stellung der OH-Gruppe erscheint durch diese Bildungsweise mit Sicherheit erwiesen. Da mein Oxyisochinolin den gleichen Schmelzpunkt (209° C.) wie das von Bamberger dargestellte Product zeigt, auch, soweit ein Vergleich möglich war, dieselben Eigenschaften bezüglich Löslichkeit, Sublimirbarkeit, Aussehen der Krystalle besitzt, so kann wohl an der Identität der beiden Substanzen kaum gezweifelt werden und ist demnach das durch Kalium und Sauerstoff aus dem Isochinolin entstehende Product als Isocarbostyril zu betrachten.

Aus den erwähnten Resultaten ergibt sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass das Isochinolin sich in Bezug auf sein Verhalten gegen die Alkalimetalle und Sauerstoff wesentlich vom Chinolin unterscheidet.

Letzteres bildet bei der Einwirkung der Alkalimetalle eine labile Metallverbindung, die durch den Sauerstoff im Sinne der Gleichung:

---

[1] Berichte XXV (1892), Bd. 6.

Digitized by Google

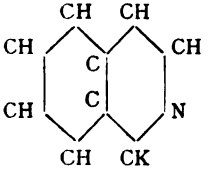
$$2\,C_9H_6KN + O + H_2O = C_{18}H_{12}N_2 + KHO$$

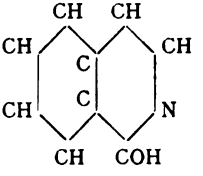
zu Dichinolyl condensirt wird.

Das Isochinolin hingegen dürfte zunächst wohl auch bei Behandlung mit Kalium ein Metallderivat gemäss der Gleichung:

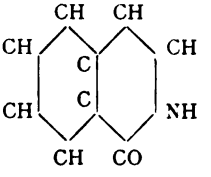
$$5\,C_9H_7N + 4K = 4\,C_9H_6KN + C_9H_{11}N$$

intermediär bilden, welches aber durch Sauerstoff nicht condensirt wird, sondern vielmehr die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff anzulagern, so dass ein Oxyisochinolin entsteht:





oder



Dass das Isochinolin wirklich das Vermögen besitzt, leicht Sauerstoff anzulagern, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass ich durch Einwirkung von Sauerstoff auf ein Gemisch von salzsaurem Isochinolin[1] und Isochinolin in höherer Temperatur Isocarbostyril erhielt.

Ich habe zu diesem Versuche ein Gemisch von 10 *g* Isochinolin und 10 *g* Chlorhydrat, dem etwas platinirter Asbest zugesetzt war, auf 280° C. erhitzt und trockenen Sauerstoff durchgeleitet. Die Anfangs geschmolzene Masse wird allmälig dunkelbraun und dickflüssig und bildet nach zwölfstündigem Erhitzen ein zähflüssiges Product, welches, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Asbest und harzigen Bestandtheilen filtrirt wurde. Die salzsaure Lösung, welche viel unverändertes Isochinolin enthält, wird eingedampft, mit Kali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt ein nach Isochinolin riechendes Öl, aus welchem durch Fractioniren der grösste Theil der Base wiedergewonnen werden konnte, während die höher siedenden Partien beim Stehen Krystalle abschieden, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt 209° C. (uncorr.) und mit dem Isocarbostyril identische Eigenschaften zeigten.

[1] Vergl. Monatshefte 8, S. 121.

Digitized by Google

Untersuchung von *b*.

Nach der vorher aufgestellten Bildungsgleichung wird bei der Einwirkung von Kalium auf Isochinolin neben der Kaliumverbindung eine Hydrobase gebildet.

Zur Isolirung derselben wurde das zwischen 232—240° C. übergehende Destillat (Partie *b*) getrocknet, hierauf destillirt und durch Abkühlen auf 0° C. zum Erstarren gebracht. Die Krystalle wurden mittelst der Pumpe abgesaugt. (Selbstverständlich muss der Trichter während dieser Operation kalt erhalten werden.) Der flüssig bleibende Antheil, der ein Gemisch von Hydrobase und Isochinolin darstellt, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen der einzelnen Fractionen konnte endlich ein Öl erhalten werden, das bei 233—235° C. siedet und selbst bei —10° C. noch nicht erstarrt. Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

0·2325 *g* Substanz lieferten 0·7005 *g* Kohlensäure und 0·1565 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_9H_7N	C_9H_9N	$C_9H_{11}N$
C	82·13	83·72	82·44	81·2
H	7·4	5·42	6·87	8·27

Vergleicht man diese Zahlen, so zeigt sich, dass der verbrannte Körper entweder ein Gemisch von Isochinolin mit Tetrahydroisochinolin[1] oder Dihydroisochinolin[2] darstellt.

Mit Rücksicht darauf, dass der Siedepunkt mit dem des Tetrahydroisochinolin fast übereinstimmt, dürfte das Product hauptsächlich Tetrahydroisochinolin enthalten. Jedenfalls beweist die Bildung dieses wasserstoffreicheren Productes, dass der durch das Kalium verdrängte Wasserstoff des Isochinolin zur Hydrirung eines andern Molekül desselben Verwendung findet. Da die mir zur Verfügung stehende Menge der wasserstoffreicheren Base sehr gering war, eine weitere Reinigung daher nicht möglich erschien, so habe ich einen Theil derselben in ver-

[1] Berichte XX, Referate 65.

[2] Berichte XX, Referate 65.

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit versetzt und in das Nitrosamin übergeführt. Dasselbe scheidet sich als röthlichgelbes Öl ab, welches in Äther gelöst mit Wasser gewaschen wurde und die Liebermann'sche Reaction zeigt, sich dadurch also als Tetrahydroisochinolinnitrosamin charakterisirt.

Was die Ausbeute an Isocarbostyril anbelangt, welches man durch die Einwirkung von Kalium auf Isochinolin erhält, so ist dieselbe als nicht ungünstig zu bezeichnen, denn zunächst werden 22—25% desselben gewonnen; dadurch, dass ein grosser Theil des Isochinolin wiedergewonnen wird, der durch abermalige Behandlung mit Kalium zum Theil wieder in Isocarbostyril verwandelt wird, erhöht sich dieselbe auf 30—35%.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hugo Weidel für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Studien über Quercetin und seine Derivate

(VIII. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Zur Constitution des Fisetols

von

J. Herzig und **Th. v. Smoluchowski.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1] nachgewiesen, dass das Fisetin in seinen Alkylderivaten bei der Einwirkung von alkoholischem Kali sich gemäss der Gleichung

$$C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O = C_7H_6O_4 + C_8H_8O_4$$

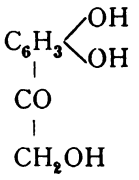
in Protocatechusäure und einen Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ zersetzt, der Fisetol genannt wurde. Die Protocatechusäure erscheint bei dieser Reaction als Dimethyl- respective Diäthylprotocatechusäure und bei den entstehenden Fisetolderivaten wurde nachgewiesen, dass sie zwei mit Jodwasserstoff abspaltbare Alkyle und eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Ausserdem wurde schon damals erwähnt, dass die Alkylfisetole mit Phenylhydrazin reagiren, so dass das vierte im Fisetol vorhandene Sauerstoffatom entweder einer Keto- oder Aldehydgruppe angehören musste. Berücksichtigt man ausserdem, dass das Fisetol nachgewiesenermassen ein Resorcinderivat sein muss, so bleiben für die Constitution dieses Körpers, wenn man nur eine Seitenkette annimmt,

[1] Monatshefte für Chemie. XII, S. 177.

Digitized by Google

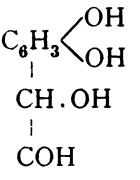
nur zwei Möglichkeiten. Das Fisetol könnte nämlich dann nach Formel I oder II zusammengesetzt sein:

I



Ketonformel

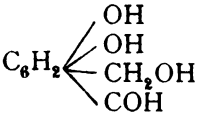
II



Aldehydformel

Als dritte mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Constitutionsformel wäre die mit zwei Seitenketten zu betrachten.

III



Jede dieser Formeln würde dann für die Dialkylfisetole, abgesehen von der jetzt noch nicht discutirbaren Stellungsisomerie, zwei Möglichkeiten ergeben, je nachdem die beiden Resorcinhydroxyle oder nur ein Resorcinhydroxyl und das Hydroxyl in der Seitenkette alkylirt wären.

Die Erkenntniss der Constitution des Fisetols und der bei der Zersetzung entstehenden Dialkylfisetole würde es ermöglichen, uns ein klares Bild über die nähere Zusammensetzung des Fisetins zu verschaffen. Da nun anderseits das Verhältniss des Quercetins und Rhamnetins zum Fisetin bekannt ist, so ist das Studium dieses Zersetzungsproductes zum Kern der Frage nach der Constitution der Quercetinderivate geworden. Es ist daher nur natürlich, dass dieses Studium trotz der grossen Schwierigkeiten bei der Materialbeschaffung immer von Neuem begonnen wurde und im Folgenden sollen die bisherigen Resultate dieser Untersuchung mitgetheilt werden.

Bevor wir aber zu unserem eigentlichen Thema übergehen, müssen wir eines Versuches gedenken, der als Nachtrag zur Bestimmung der Moleculargrösse des Fisetols anzusehen ist. Wir haben nämlich die Moleculargrösse des Methylfisetols im Eykmann'schen Depressimeter mit Phenol zu bestimmen

Digitized by Google

versucht und die erhaltene Zahl stimmt mit der früher auf einem ganz anderen Wege ermittelten ganz gut überein.

	I. Versuch	II. Versuch
Gewicht des Phenols	11·3344 *g*	11·9564 *g*
» der Substanz ...	0·3630 *g*	0·4524 *g*
Depression	1·275°	1·555°

Berechnet für $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$	Gefunden	
	I	II
196	191	184

Verbindung des Methylfisetols mit Phenylhydrazin.

Methylfisetol wurde in alkoholischer Lösung mit der dreifachen Menge freien Phenylhydrazins am Rückflusskühler im Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein dickes Öl zurück, welches erst nach längerer Zeit krystallisirt. Einmal fest geworden, lässt sich die Substanz sehr leicht aus Alkohol umkrystallisiren, in welchem sie in der Kälte nicht gerade leicht löslich ist. Aus der heissen Lösung fällt die Verbindung in Form gelblicher glänzender Blättchen aus, welche den constanten Schmelzpunkt 55—57° besitzen.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·3163 *g* Substanz gaben 29·0 CC. Stickstoff bei 20° C. und 742 *mm*.
II. 0·3310 *g* » » 29·4 CC. » » 23·5° C. und 744·6 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$
	I	II	
N.....	10·23	9·70	9·79

Verbindung des Äthylfisetols mit Hydroxylamin.

Äthylfisetol wurde in verdünnt alkoholischer Lösung (50%) mit der dreifachen Menge Hydroxylaminchlorhydrats und der entsprechenden Menge Kaliumcarbonats versetzt.

Digitized by Google

Dieses Gemisch wurde 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann 6 Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Nadeln zeigten den constanten Schmelzpunkt 105—107° und die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

I. 0·2734 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab 0·6027 *g* Kohlensäure und 0·1724 *g* Wasser.

II. 0·3438 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 18·3 CC. Stickstoff bei 16·5° C. und 748·1 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_4$
	I	II	
C	60·12		60·25
H	7·00		7·07
N	—	6·09	5·84

Oxydation des Äthylfisetols mit Kaliumpermanganat.

Äthylfisetol wurde in der Kälte in Kalilauge gelöst und mit der $1^1/_2$fachen Menge Kaliumpermanganat in kalter wässeriger Lösung versetzt. Die Oxydation geht sehr rasch vor sich und nach kurzer Zeit ist die Lösung unter Abscheidung von Braunstein vollkommen entfärbt. Es wird nun abfiltrirt und der Braunstein so lange mit heissem Wasser ausgekocht, bis derselbe keine organische Substanz enthält. Die vereinigten Filtrate werden durch Abdampfen concentrirt und die concentrirte Lösung mit Kohlensäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein schöner krystallinischer Körper aus, der als unzersetztes Äthylfisetol erkannt und der Flüssigkeit mit Äther entzogen wurde. Da dieser Umstand, wie später gezeigt wird, von besonderer Wichtigkeit ist, müssen wir schon hier bemerken, dass das unoxydirte Äthylfisetol immer erhalten wurde und zwar 30—50% des in Arbeit genommenen Präparates. Unter-

Digitized by Google

wirft man dieses wieder gewonnene Äthylfisetol derselben Oxydation, so wird wieder ein Theil unoxydirt bleiben, wenn man nicht mehr als die $1^1/_2$fache Menge Permanganat anwendet.

Die Lösung enthält nach dem Entfernen des Äthylfisetols zwei in Alkalicarbonaten lösliche Körper, welche sich aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Äther ausschütteln lassen. Der Äther hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche gelblich weiss bis weiss ist.

Die Reindarstellung der beiden in dieser Masse enthaltenen Säuren macht keine grossen Schwierigkeiten, da die Trennung derselben sehr leicht durch fractionirte Krystallisation entweder aus Wasser oder aus Benzol bewerkstelligt werden kann. Die Differenz in der Löslichkeit in Bezug auf diese beiden Solventien ist eine so bedeutende, dass die Trennung fast ohne Mittelfractionen gelingt und dass wir daher mit grosser Bestimmtheit behaupten können, dass neben diesen beiden Körpern kein weiteres Oxydationsproduct in nennenswerther Menge entsteht.

Die in Wasser und Benzol schwer lösliche Substanz krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form langer weisser Nadeln, welche constant bei 152—154° schmolzen.

Der leichter lösliche Körper krystallisirt in Form weisser Blättchen und sein Schmelzpunkt liegt constant bei 65—68° C.

Wir wollen mit der Betrachtung der bei 65—68° schmelzenden Verbindung, welche sich als eine

Monoäthylresorcylglyoxylsäure

erwies, beginnen, da sie dem Äthylfisetol noch näher steht, so dass der schwer lösliche, bei 152—154° schmelzende Körper das Endproduct bei der Oxydation wäre.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0·2424 *g* Substanz gaben 0·5043 *g* Kohlensäure und 0·1057 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C.....	56·77
H	4·84

Digitized by Google

Diese Zahlen stimmen am besten mit den für die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ geforderten überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
C.....	56·77	57·13
H.....	4·84	4·76

Von den beiden im Äthylfisetol vorhandenen Äthoxylgruppen ist in diesem Product nur mehr Eine zugegen, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·2030 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2243 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{10}O_5$ für 1 C_2H_5O
C_2H_5O.....	21·16	21·42

Die Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_5$ ist in Kaliumcarbonat löslich und man konnte daher die Existenz einer Carboxylgruppe vermuthen.

Behandelt man die Verbindung mit Alkohol und Salzsäure, so erhält man ein Öl, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es wurde aber nachgewiesen, dass man durch Verseifen dieses Öls zum Körper $C_{10}H_{10}O_5$ vom Schmelzpunkt 65—68° zurückgelangen kann. Es scheint demnach eine Carboxylgruppe vorhanden zu sein.

Um aber sowohl die Carboxyl-, als auch die freie Hydroxylgruppe nachzuweisen, ist der Körper der weiteren Äthylirung unterworfen worden.

Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf $C_{10}H_{10}O_5$.

Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht in Alkohol gelösten Kalis und der entsprechenden Menge Jodäthyl im Rohr auf 150—160° 4 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich ein Öl aus, welches in Äther aufgenommen wurde. Der Äther wurde sorg-

Digitized by Google

fältig mit wässerigem Kaliumhydroxyd gewaschen und dann abdestillirt. Er hinterlässt ein dickliches Öl, welches in Kali unlöslich ist und keine Spur von Krystallisation zeigte. Das Öl wurde in Alkohol aufgenommen und mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur 4 Stunden erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste sich der Rückstand vollkommen in Kali, so dass eine theilweise Verseifung der Äthylgruppen stattgefunden haben muss. Beim Ansäuern der kalischen Lösung scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, welche der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzogen wird. Der Äther hinterliess eine weisse krystallinische Substanz, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in derben weissen Nadeln, welche constant bei 128—130° schmolzen.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Daten:

0·2432 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergab 0·5385 *g* Kohlensäure und 0·1310 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5$
C.....	60·36	60·50
H	5·98	5·88

Die Substanz enthält zwei Äthoxylgruppen, wie folgende Bestimmung zeigt:

0·1947 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·3802 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	Gefunden	$C_{12}H_{14}O_5$ für 2 C_2H_5O
C_2H_5O.....	37·39	37·81

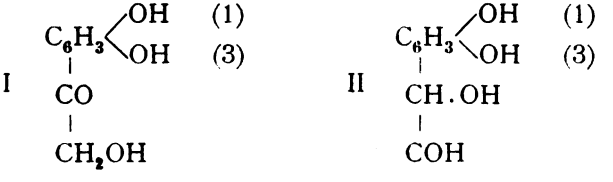
Der Körper neutralisirt ein Molekul Kaliumhydroxyd, wie die folgende Titration zeigt.

0·2515 *g* verlangten 6·18 CC. KOH vom Gehalt 0·009713 *g* KOH pro CC. Daraus berechnet sich 0·0600 *g* KOH. Die Formel $C_{12}H_{14}O_5$ verlangt für 1 KOH 0·0591 *g* KOH. Als Indicator diente Phenolphtaleïn.

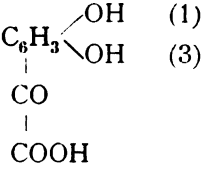
Digitized by Google

Durch die weitere Äthylirung wurde die Anwesenheit einer Carboxyl- und einer freien Hydroxylgruppe im Körper $C_{10}H_{10}O_5$ nachgewiesen. Weiterhin wissen wir bereits, dass die Verbindung ein Resorcinderivat ist und eine Äthoxylgruppe enthält, so dass nur noch die Functionen eines Kohlenstoff- und eines Sauerstoffatoms aufzuklären wären.

Ein Versuch mit Hydroxylaminchlorhydrat hat uns gezeigt, dass der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ damit ganz entschieden reagirt. Wir erhielten einen gut krystallisirten, um 150° schmelzenden Körper, der stickstoffhältig war und den wir aus Mangel an Material und weil er in allen Lösungsmitteln zu leicht löslich war, nicht analysenrein erhalten konnten. Das fünfte Sauerstoffatom musste daher entweder einer Keton- oder einer Aldehydgruppe angehören. Dass wir unter diesen Umständen nicht in der Lage waren, experimentell der Frage, ob ein Aldoxim oder ein Ketoxim vorliege, näher zu treten, bedarf wohl keiner Erwähnung. Glücklicherweise ist nur eine kleine Überlegung nothwendig, um uns zu überzeugen, dass hier nur ein Ketoxim vorliegen kann. Nimmt man nämlich im Fisetol nur eine Seitenkette an, so kann der Körper $C_{10}H_{10}O_5$ auch nur eine Seitenkette besitzen, so dass er in dieser Kette neben der endständigen Carboxylgruppe nur die Carbonylgruppe enthalten kann. Die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ könnte demnach, ob nun das Fisetol nach Formel I oder II zusammengesetzt wäre



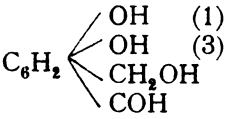
immer nur folgende Constitution



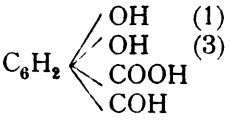
besitzen, wenn wir vorläufig von der Äthoxylgruppe absehen.

Digitized by Google

Anders stellt sich die Sache, wenn wir zwei Seitenketten annehmen, wenn also das Fisetol nach Formel III



zusammengesetzt wäre. Dann müsste allerdings die Säure $C_{10}H_{10}O_5$, vom Äthoxyl abgesehen, die Zusammensetzung



besitzen. Allein die Entstehung einer solchen Säure, wobei die Alkoholgruppe bis zum Carboxyl oxydirt werden würde, während die präformirte Aldehydgruppe intact bliebe, ist wohl sehr unwahrscheinlich. Ausserdem möchten wir schon hier vorgreifend bemerken, dass wir auch bei einer stärkeren Oxydation nie eine Dicarbonsäure, sondern immer nur eine Monocarbonsäure beobachten konnten. Es ist daher die dritte mögliche Formel des Fisetols mit zwei Seitenketten als sehr unwahrscheinlich fallen zu lassen, so dass für die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ ohne Äthyl nur die eine mögliche Form einer Resorcylglyoxylsäure übrig bleibt. Die Säure $C_{10}H_{10}O_5$ wäre demnach eine Monoäthylresorcylglyoxylsäure, wobei der Wasserstoff selbstverständlich in einem der beiden Resorcinhydroxyle substituirt sein müsste.

Auf die Stellung der Seitenkette zu den Hydroxylen respective zur Hydroxyl- und Äthoxylgruppe werden wir noch zurückkommen und wir gehen jetzt zur Schilderung des zweiten Oxydationsproductes, des bei 152—154° schmelzenden Körpers über, der sich als

Monoäthylresorcylsäure

erwies. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser oder Benzol in Form langer Nadeln aus, deren Schmelzpunkt, wie bereits erwähnt, bei 152—154° liegt.

Digitized by Google

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2402 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·5215 *g* Kohlensäure und 0·1168 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C.....	59·21	59·34
H	5·40	5·49

II. 0·1296 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1658 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_9H_{10}O_4$ für 1 C_2H_5O
C_2H_5O.....	24·64	24·67

Es lag also hier eine Monoäthylresorcylsäure vor, deren Bildung aus Monoäthylresorcylglyoxylsäure durch weitere Oxydation keiner Erklärung bedarf. Die Substanz lieferte thatsächlich mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid die Fluoresceïnreaction und ausserdem konnten wir nachweisen, dass mit Alkohol und Salzsäure ein Ester entsteht, der verseift wieder die Säure vom Schmelzpunkt 152—154° liefert.

Mangel an Substanz und präparative Schwierigkeiten haben es verhindert, dass wir zur entsprechenden Diäthylresorcylsäure und deren Ester gelangten. Die Darstellung dieser Verbindungen wäre von grosser Wichtigkeit für die Bestimmung der Stellung der Carboxylgruppe in der aus dem Diäthylfisetol erhaltenen Monoäthylresorcylsäure. Leider sind aber auch nicht alle drei Resorcyldiäthyläthersäuren bekannt und die Darstellung der noch unbekannten Äthersäure müsste diesem Studium vorangehen.

Wir können uns also heute noch keineswegs bestimmt über die Stellung der Carboxylgruppe aussprechen, doch glauben wir vermuthen zu dürfen, dass hier Derivate der von Senhofer dargestellten γ-Resorcylsäure von Stellung OH (6) COOH (1) OH (2) vorliegen. Zu dieser Vermuthung werden wir von folgenden Erwägungen geleitet. Bei der leichten Zersetzlichkeit des

Digitized by Google

Fisetins in Protocatechusäure und Resorcin müssen wir uns die Seitenkette im Fisetol als ausserordentlich lose gebunden vorstellen. Die aus dem Fisetol entstehende Resorcylsäure muss consequenterweise die Carboxylgruppe leicht abspalten. Diese Bedingung erfüllt nun die γ besser als die α und β Resorcylsäure. So z. B. liefert sie [1] in der Kälte mit Bromwasser versetzt, unter Abspaltung von Kohlensäure Bromresorcin.

Mit dieser Stellung würde auch die von uns gemachte Erfahrung übereinstimmen, dass die Monoäthylresorcylsäure aus Diäthylresorcylsäure sich mit Kali und Jodäthyl bei Wasserbadtemperatur nicht alkyliren lässt. Es erinnert dies an das Verhalten der Salicylsäure, deren basisches Kaliumsalz Fölsing [2] mit Jodäthyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht hat, ohne dass eine Reaction eingetreten wäre. Diese Erfahrung Fölsing's kann der Eine von uns bestätigen, da er diesen Versuch mit negativem Resultat wiederholt gemacht hat. Es scheint in der That, dass das in der Orthostellung zum Carboxyl befindliche Hydroxyl sich nur sehr schwer alkyliren lässt. Doch halten wir diese Stellungsfrage damit keineswegs für erledigt und wir werden trachten, diese Verhältnisse durch die Darstellung der Diäthylresorcylsäure aus dem Äthylfisetol und deren Vergleich mit den bekannten Resorcyldiäthyläthersäuren experimentell vollkommen klarzustellen.

Hinsichtlich der Ausbeute an den beiden Säuren aus dem Äthylfisetol haben wir bereits erwähnt, dass unter den von uns gewählten Verhältnissen $^1/_3$ bis $^1/_2$ des Äthylfisetols wiedergewonnen werden kann. Von dem thatsächlich oxydirten Äthylfisetol erhält man 30—40% der theoretisch verlangten Ausbeute an Oxydationsproduct. In dem Gemische der Monoäthylresorcylsäure und der Monoäthylresorcylglyoxylsäure überwiegt, entsprechend dem gelinden Verlaufe der Oxydation letztere Verbindung in überwiegendem Masse, so dass die Monoäthylresorcylsäure im Maximum nur 10% des Säuregemenges ausmacht.

---

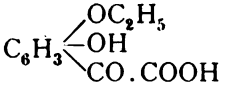
[1] Zehenter, Monatshefte für Chemie II, S. 473.

[2] Fölsing (Dissertation), Freiburg i./B., 1884.

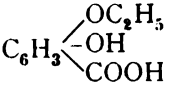
Digitized by Google

Es ist fast selbstverständlich, dass man die Ausbeute an Monoäthylresorcylsäure erhöhen kann, wenn man mehr Kaliumpermanganat bei der Oxydation anwendet. Bei einer Oxydation mit der dreifachen Menge Permanganat haben wir fast ausschliesslich Monoäthylresorcylsäure erhalten, allerdings in sehr geringer Menge (17% der Theorie).

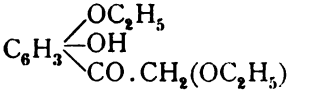
Die Entstehung der Körper

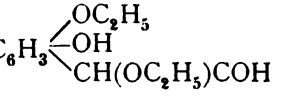


und



aus dem Äthylfisetol lässt noch keine Entscheidung über die beiden bereits wiederholt erwähnten möglichen Formeln desselben zu, da sich in beiden Fällen die Erklärung ganz ungezwungen gestaltet. Dabei ist aber die bemerkenswerthe Thatsache zu constatiren, dass von den beiden im Äthylfisetol vorhandenen Äthoxylgruppen in den Oxydationsproducten nur eine zum Vorschein kommt, während die andere wegoxydirt wurde. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass im Äthylfisetol eine Äthoxylgruppe in der Seitenkette vorhanden war und dass demgemäss die freie Hydroxylgruppe im Kern sitzt. Dieser Schluss ist unabhängig davon, ob dem Fisetol die Keton- oder die Aldehydformel zukommt. Wir hätten demnach für das Äthylfisetol nur folgende zwei mögliche Formeln zu berücksichtigen:

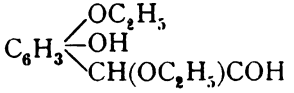
I 

II 

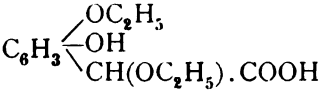
Wir haben versucht, die Frage nach der eigentlichen Formel des Äthylfisetols durch die Behandlung des Oxims mit Essigsäure-Anhydrid zu beantworten. Leider können wir kein positives Resultat verzeichnen, weil die dabei entstehenden Verbindungen bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden konnten. Trotzdem glauben wir schon jetzt mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass die mit I

Digitized by Google

bezeichnete Ketonformel die richtige sein dürfte. Bedenkt man, dass, wie bereits wiederholt erwähnt, die Oxydation so gelinde verläuft, dass im Minimum $^1/_3$ des Äthylfisetols wiedergewonnen werden kann, so muss man zunächst aus dem Körper

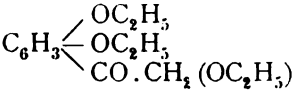


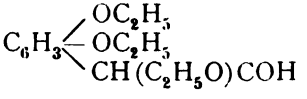
die Bildung einer Säure



erwarten. Diese Säure hätte unmöglich übersehen werden können, weil thatsächlich die Trennung der beiden vorhandenen Säuren fast ohne Mittelfractionen gelingt und in Folge dessen die Anwesenheit einer dritten Säure in dem Gemenge auch in geringer Menge höchst unwahrscheinlich ist. Dabei wollen wir davon absehen, dass man eigentlich entsprechend dem Überwiegen des unoxydirten Äthylfisetols das Entstehen dieser Säure in grösserer Menge hätte erwarten müssen.

Wir haben ausserdem das Triäthylfisetol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure zu oxydiren versucht, und zwar haben wir genau die theoretisch zur Oxydation der Aldehydgruppe in der Formel II

I. 

II. 

geforderte Menge des Oxydationsmittels in Anwendung gebracht. Dabei erhielten wir fast nur unverändertes Triäthylfisetol, so dass auch dieser Versuch für die grosse Wahrscheinlichkeit der Formel I für das Diäthylfisetol spricht.

Die beiden Zersetzungsproducte des Äthylfisetins wären somit vollkommen aufgeklärt, und wir können nun dazu schreiten, die daraus für die Constitution des Äthylfisetins, respective des Fisetins selbst zu ziehenden Schlüsse genauer zu betrachten. Die Zersetzung des Äthylfisetins in Diäthyl-

Digitized by Google

protocatechusäure und Diäthylfisetol geht, wie bereits erwähnt, im Sinne folgender Gleichung vor sich

$$C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4 + 2H_2O =$$

$$= C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ COOH \end{cases} + C_6H_3\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \\ CO \cdot CH_2OC_2H_5 \end{cases}.$$

Die vier im Äthylfisetin nachgewiesenen Äthoxylgruppen finden sich in den beiden Zersetzungsproducten wieder vor. Hingegen enthält das Äthylfisetin weder eine freie Hydroxyl-, noch eine Carboxylgruppe. Es müssen daher sowohl die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure, als auch das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Wenn wir demnach aus den Formeln der Zersetzungsproducte die Formel des Äthylfisetins construiren wollen, so muss die Abspaltung des einen Wassermolekuls zwischen der Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und dem Kernhydroxyl des Diäthylfisetols stattfinden.

Wie man sich nun die Abspaltung des zweiten Wassermolekuls in diesem Schema zu denken hat, um zur richtigen Formel des Tetraäthylfisetins zu gelangen, darüber liegen noch keine sicheren Anhaltspunkte vor und wir möchten uns auch in dieser Beziehung noch nicht aussprechen. Die meisten der möglichen Formeln verlangen das Entstehen von Kohlenstoffbindungen, deren Aufhebung durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur uns unwahrscheinlich erscheint. Wir glauben daher unsere Aufmerksamkeit vorerst solchen Möglichkeiten zuwenden zu sollen, wo durch Abspaltung des zweiten Wassermoleküls keine neue Kohlenstoffbindung stattfindet und erst in zweiter Linie sollen die anderen Eventualitäten berücksichtigt werden.

Jedenfalls ist die Frage nach der Constitution des Fisetins, Quercetins und Rhamnetins mit der richtigen einwurfsfreien Deutung dieser Wasserabspaltung vollkommen aufgeklärt und wir dürfen daher erwarten, dass uns auch weiterhin dieses Arbeitsgebiet gewahrt bleibe.

Digitized by Google

Studien über Quercetin und seine Derivate

(IX. Abhandlung)

von

Dr. **J. Herzig.**

Über die Formel des Quercitrins

von

J. Herzig und **Th. v. Smoluchowski.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1] durch eine Reihe von Versuchen festgestellt, dass dem Quercetin die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zukommt. Obwohl nun die quantitative Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose genau studirt war, konnte man doch nicht auf Grund dieser Daten eine Formel des Quercitrins aufstellen, da es noch zweifelhaft war, ob die Rhamnose in der Form $C_6H_{12}O_5$ oder in der ihres Hydrats $C_6H_{14}O_6$ vorhanden ist. Diese Frage hätte nur durch die Elementaranalyse entschieden werden können, und gerade dabei zeigte es sich, dass die von Rigaud und Herzig herrührenden, unter einander übereinstimmenden Zahlen mit den von der Theorie geforderten keine genügende Übereinstimmung zeigten. Das Quercitrin ist der Reihe nach von Rigaud,[2] Liebermann und Hamburger[3] und Herzig[4] analysirt worden und die von diesen Autoren gefundenen Zahlen sind folgende:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1891. S. 172.

[2] Ann. Ch. Pharm., XC, S. 283.

[3] Berl. Ber., 1879, S. 1178.

[4] Monatshefte für Chemie, VI, S. 863.

Digitized by Google

	Rigaud			Liebermann und Hamburger		Herzig				
C	53·04	53·47	53·66	54·46	54·27	52·96	53·04	52·90	53·09	53·03
H	5·03	4·91	5·22	5·04	5·11	5·01	5·06	4·99	4·99	4·84

Von diesen Zahlen stimmen nur die von Liebermann und Hamburger auf die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ ($C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6 - H_2O$). Zur Feststellung der Quercitrinformel war daher ein erneuertes analytisches Studium dieses Körpers dringend geboten, und zwar schon desshalb, weil die Analysen von Herzig seinerzeit nach der Kopfer'schen Methode gemacht wurden, von der es seither bekannt wurde,[1] dass sie bisweilen constante und doch falsche Zahlen liefern kann. Seitdem hat sich der Eine von uns durch Versuche überzeugen können, dass das Quercetin nach Kopfer richtige Zahlen liefert, während die Kohlenstoffzahlen bei der Analyse der Rhamnose nach dem Kopfer'schen Verfahren constant zu nieder ausfallen.

Diese Untersuchung ist von uns an zwei von Tromsdorff und Merck bezogenen Präparaten ausgeführt worden und im Folgenden sollen die Resultate mitgetheilt werden.

Das Tromsdorff'sche Präparat wurde dreimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Analyse I). Dieses Präparat wurde neuerdings zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (Analyse II). Endlich ist dieses Quercitrin noch zweimal mit einer ungenügenden Menge Wassers ausgekocht worden, wobei sowohl das ungelöste, sowie das aus Wasser ausgeschiedene Quercitrin analysirt wurde (Analyse III und IV).

Das Präparat von Merck wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt (Analyse V). Dieses Quercitrin wurde schliesslich mit einer ungenügenden Menge Wassers ausgekocht, wobei beinahe die Hälfte ungelöst zurückgeblieben ist. Aus der heissen wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten Quercitrin aus, welches analysirt wurde (Analyse VI).

I. 0·2612*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5189*g* Kohlensäure und 0·1136*g* Wasser.

II. 0·2568*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5092*g* Kohlensäure und 0·1094*g* Wasser.

[1] Zeisel, Monatshefte, VIII, 557. Herzig, Monatshefte für Chemie. IX, S. 541 und 557.

Digitized by Google

III. 0·2203 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4368 *g* Kohlensäure und 0·0949 *g* Wasser.

IV. 0·2500 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4975 *g* Kohlensäure und 0·1072 *g* Wasser.

V. 0·2507 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4924 *g* Kohlensäure und 0·1091 *g* Wasser.

VI. 0·2272 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4492 *g* Kohlensäure und 0·0989 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C...	54·18	54·08	54·08	54·27	53·57	53·92
H...	4·83	4·73	4·78	4·76	4·83	4·84

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, stimmen die von uns gefundenen Zahlen mit denen von Liebermann und Hamburger ganz gut überein und wir können daher dem Quercitrin die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ zuerkennen.

Mittel Liebermann und Hamburger	Mittel Herzig und Smoluchowski	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_{12}$
54·36	54·01	54·08
5·07	4·78	4·76

Die Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose würde demgemäss im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6.$$

Diese Gleichung erfordert 64·80% Quercetin, während das Mittel aus den von Herzig[1] erhaltenen Zahlen 63·85% beträgt.

Somit wäre auch die Formel des Quercitrins genau festgestellt und es stimmen daher alle bisher dargestellten Derivate des Quercetins mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ überein. Eine Ausnahme hievon bildet noch immer das vermeintliche Tribromquercetin von Liebermann, dessen erneuertes genaues Studium wir bereits begonnen haben.

[1] Monatshefte für Chemie, VI, S. 863.

Digitized by Google

Notiz über Methylbrasilin

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Alkylderivate einiger Körper der Quercetingruppe hat mir in Bezug auf die Ermittlung der Constitution derselben sehr gute Dienste geleistet, und ich wollte daher diese Reaction auch beim alkylirten Brasilin und Hämatoxylin anwenden. Ein Methylbrasilin war bereits von Schall und Dralle[1] dargestellt worden, welchem sie die Formel eines Tetramethylbrasilins beilegten.

Bei der kritischen Durchsicht dieser interessanten Publication ist es mir aber aufgefallen, dass die Zahlen von Schall und Dralle eigentlich auf den Trimethyläther viel besser stimmen, und so musste ich die Arbeit mit dem analytischen Studium dieser Verbindung beginnen. Die Darstellung geschah nach den Angaben der genannten Autoren und habe ich denselben nichts hinzuzufügen. Ich erhielt den Äther in Form weisser glänzender Nadeln, deren constanter Schmelzpunkt bei 137—138° lag.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2806*g* bei 100° getrockneter Substanz lieferte 0·7125*g* Kohlensäure und 0·1540*g* Wasser.

II. 0·2750*g* bei 100° getrockneter Substanz lieferte 0·6995*g* Kohlensäure und 0·1563*g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	69·25	69·37
H	6·09	6·31

[1] Berl. Ber. XX, S. 3365, XXI, 3009, XXII, 1547.

Digitized by Google

Wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, stimmen diese Zahlen sowohl mit den Zahlen von Schall und Dralle als wie mit den theoretisch für Trimethylbrasilin geforderten so ziemlich überein.

	Mittel Schall und Dralle	Mittel Herzig	$C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3$	$C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$
C...	69·54	69·31	69·72	70·16
H ..	6.08	6·20	5·81	6·45

Dass hier in der That eine Trimethylverbindung vorliegt, beweisen bis zur Evidenz die Methoxylbestimmungen, welche folgendes Resultat lieferten.

I. 0·1870 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4025 *g* Jodsilber.
II. 0·2235 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4712 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	$C_{16}H_{10}O_5(CH_3)$	$C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$
CH_3O....	28·48	27·90	28·44	36·25

Ich habe mich für verpflichtet gefühlt, Herrn Dr. Schall dieses Resultat mitzutheilen, welcher inzwischen die Methoxylbestimmung bestätigen konnte. Trotzdem hält er die Existenz des Trimethyläthers nicht für bewiesen, weil er einen Zweifel für berechtigt hält, ob unter diesen Umständen alles Methyl abgespalten wird. Einen derartigen Zweifel halte ich nach dem Stande unserer jetzigen Kenntnisse als ganz und gar unbegründet und ungerechtfertigt. Die Methoxylmethode hat seit ihrer Einführung durch Zeisel in ausserordentlich vielen Fällen Anwendung gefunden, und zwar immer mit ausgezeichnetem Erfolge. Es ist kein Fall bekannt, in welchem das Resultat dieser Methode mit den anderweitigen experimentellen Thatsachen im Widerspruch stünde. Ausserdem involvirt dieser Zweifel eine theilweise Negation aller mit Hilfe dieser Methode gefundenen interessanten Thatsachen, was doch wohl zu weit gehen würde. Ich halte daher die Existenz des Trimethyläthers für sicher festgestellt, und es handelt sich nur darum, welche Consequenzen sich für die Constitution des Brasilins daraus ergeben.

Digitized by Google

Für die Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen im Brasilin sprechen eine Reihe tetraacetylirter Derivate, welche dargestellt wurden. Man muss also in erster Linie an die von Graebe,[1] Kostanecki[2] und mir[3] publicirten Beobachtungen denken, welche ergeben, dass bisweilen gewisse Hydroxylgruppen durch die Acetylirung nachgewiesen werden können, während die Alkylirung nicht mehr statt hat. Ich habe nun versucht, das Methylbrasilin noch weiter zu acetyliren, und muss bemerken, dass es mir bisher nicht gelungen ist, ein zur Analyse brauchbares Derivat zu erhalten. Anderseits scheint aber, dass das Anhydrid doch auf den Äther einwirkt, aber das Studium dieser Reaction wird dadurch erschwert, dass das Methylbrasilin, wie schon Schall und Dralle[4] bemerken, auch in einer amorphen Modification existirt. Trotz meines bisherigen Misserfolges halte ich desshalb doch die Existenz eines Monoacetyltrimethylbrasilins nicht für unmöglich.[5]

Sollte sich aber der Trimethyläther in keiner Weise acetyliren lassen, so wird dann ein erneuertes Studium sämmtlicher Tetraacetylderivate des Brasilins platzgreifen müssen.

Die Herren Schall und Dralle, deren Vorrecht in Bezug auf das Studium des Brasilins ich anerkennen muss, haben den Wunsch geäussert, diese Frage selbst weiter zu verfolgen, und ich will daher die Arbeit in diesem Stadium unterbrechen.

Ich behalte mir aber vor, die Einwirkung alkoholischen Kalis auf diesen Äther weiter zu studiren. Ebenso gedenke ich das Hämatoxylin, respective dessen Alkyläther in den Kreis meiner Studien zu ziehen.

---

[1] Ann. Ch. Pharm., 269, S. 301.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, S. 320.

[3] Monatshefte für Chemie, V, S. 72, IX, 548, XII, 161 und 177.

[4] Berl. Ber. XXIII, S. 1430.

[5] Versuche, die ich in den letzten Tagen gemacht habe, machen es wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction doch ein Acetylmethylbrasilin entsteht.

Digitized by Google

INHALT

des 3. und 4. Heftes März und April 1893 des CII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

VII. Sitzung vom 2. März 1893: Übersicht 91

Kreidl I., Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen 93

VIII. Sitzung vom 9. März 1893: Übersicht 100

Pomeranz C., Über eine neue Isochinolinsynthese. (Vorläufige Mittheilung) 101

Brunner K., Über das dimoleculare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure. (Mit 1 Textfigur.) . . 105

Löwy R., Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalys 116

Fortner P., Über einige Derivate des Isochinolins. (Mit 1 Textfigur) 131

Meyerhoffer W., Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen. (Mit 1 Tafel) . . 150

IX. Sitzung vom 16. März 1893: Übersicht 161

Goldschmiedt G. und *Hemmelmayr F. v.*, Über das Scoparin (I. Abhandlung) 163

Mach H., Untersuchungen über Abietinsäure. (I. Mittheilung) . . 184

Meyerhoffer W., Über kryohydratische Quintupelpunkte. (Mit 3 Textfiguren) 200

X. Sitzung vom 13. April 1893: Übersicht 211

Zettel Th., Studien über Cyan 214

Herschmann P., Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons 224

Deszáthy A., Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium und Calcium. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 236

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

VII. SITZUNG VOM 2. MÄRZ 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte und das Heft II (Februar 1893) des 14. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär Dankschreiben vor, und zwar von Herrn Med. Dr. Eugen v. Halácsy in Wien für die ihm zur Durchforschung der Flora Thessaliens bewilligte Reisesubvention und von Herrn J. Dörfler in Wien für einen Subventionsbeitrag zu einer botanischen Forschungsreise nach Albanien.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das dimoleculare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure«, von dem Privatdocenten Dr. Karl Brunner, k. k. Realschulprofessor.
2. »Über einige neue Derivate des Isochinolins«, von stud. chem. Paul Fortner.
3. »Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalyls«, von stud. chem. Richard Löwy.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des Prof. Dr. J. Puluj in Prag: »Über die Wirkung gleichgerichteter sinusartiger elektromotorischer Kräfte in einem Leiter mit Selbstinduction.« (II. Mittheilung.)

Digitized by Google

Ferner überreicht Herr Hofrath v. Lang eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien: »Über die Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. »Über eine neue Synthese des Isochinolins«, von Dr. C. Pomeranz.
2. »Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen«, von Ignaz Kreidl.

Herr Dr. W. Meyerhoffer überreicht eine Arbeit aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien: »Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Schnellinger J., Fünfstellige Tafeln für die Zehner-Logarithmen der natürlichen und trigonometrischen Zahlen. Wien, 1892; 8°.

See T. J. J., Die Entwicklung der Doppelstern-Systeme. Berlin, 1893; 4°.

Digitized by Google

Eine Bestimmungsmethode für Harnsäure und Beobachtungen an Harnsäurelösungen

von

Ignaz Kreidl.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Das ursprüngliche Thema vorliegender Arbeit war, die Löslichkeit der Harnsäure und ihrer Salze in Wasser festzustellen. Ich verwendete hierzu eine Harnsäure, welche aus der käuflichen durch Lösen in concentrirter H_2SO_4 und Ausfällen mit Wasser gereinigt wurde. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3$
C.....	35·63%	35·71%
H.....	2·40	2·38

Die sauren Salze wurden nach der von Bensch und Allan (A. 65, 181) angegebenen Methode dargestellt.

Da es bei derartigen Löslichkeitsbestimmungen sehr wünschenswerth erscheint, eine möglichst einfache Bestimmung des in Lösung befindlichen Körpers vornehmen zu können und die Titration der Harnsäure mit $KMnO_4$ zu keinen genügenden Resultaten führte, so versuchte ich eine neue Methode in Anwendung zu bringen. Ehe ich auf die Beschreibung derselben eingehe, möchte ich noch kurz erwähnen, dass Harnsäure mit Nessler'schem Reagens einen dem Gewichte der Säure proportionalen Niederschlag gibt. Titrationsversuche, mit diesem Reagens ausgeführt, konnten jedoch keine befriedigenden Resultate ergeben, da der Endpunkt der Operation schwer

Digitized by Google

erkennbar ist, selbst wenn man die Tropfenprobe mit Ammoniak vornimmt.

Die von mir ausgeführten Harnsäurebestimmungen wurden mit Jod vorgenommen; doch bin ich dabei von dem von Huppert (Arch. für Heilkunde, 5, 1864) beschriebenen Verfahren wesentlich abgewichen und in folgender Weise vorgegangen:

Es wird eine $^1/_{30}$ Normal-Jodlösung in Jodkalium und eine dieser Lösung entsprechende $^1/_{30}$ Normal-Thiosulfatlösung hergestellt. Nun lässt man, nachdem man zu der zu titrirenden Harnsäurelösung einen mässigen Überschuss von KOH (ich verwendete immer Normallösungen) hinzugefügt hat, einen ziemlich bedeutenden Überschuss von Jodlösung aus der Gay Lussac-Bürette zufliessen. Dass genug Jod vorhanden ist, erkennt man an der schwachen Gelbfärbung der Lösung. Nun lässt man $^3/_4$ Stunde stehen, setzt dann HCl zu, und zwar mehr als der früher zugefügten Kalilauge entsprechen würde. Das zur Veränderung der Harnsäure nicht verwendete Jod scheidet sich nun aus und wird auf die gewöhnliche Art unter Zusatz von Stärke (lösliche) mit Thiosulfat zurücktitrirt.

Man kann auf diese Art die kleinsten Mengen von Harnsäure bestimmen und ist, wie durch zahlreiche Versuche bestätigt wurde, ganz unabhängig von dem Grade der Verdünnung der Harnsäurelösung. Wie bei den späteren Versuchen über die Zersetzung der Harnsäure in N- oder CO_2-Atmosphäre festgestellt wurde, ist es angezeigt, vor der Titration die angeführten Gase wieder durch Luft zu verdrängen, da die Resultate bei Anwesenheit von N, CO_2 und O etwas verändert ausfallen.

Auffallend ist bei oben beschriebener Methode nur folgender Umstand: Lässt man nach Zusatz von KOH und Jodlösung keine $^3/_4$ Stunde stehen, sondern titrirt, nachdem mit HCl versetzt wurde, sofort, so findet man die zur Veränderung der Harnsäure nothwendige Jodmenge bedeutend grösser, eine Erscheinung, die auf ein eigenthümliches Verhalten des Harnsäuremoleküls hinweist.

Bei sofortiger Titration consumirt 1 Molekül $C_5H_4N_4O_3$ 3·5 Atome Jod.

Nach $^3/_4$ Stunden cosumirt 1 Molekül $C_5H_4N_4O_3$ 2·3 Atome Jod

Digitized by Google

Selbstverständlich lassen sich auch die Salze der Harnsäure auf die angegebene Art bestimmen. Folgende Beispiele mögen die Genauigkeit der Methode darthun. Die benützten Titerflüssigkeiten hatten folgenden Gehalt:

1 cm^3 Jodlösung enthält . . . . . 0·00418 g Jod
1 cm^3 Jodlösung entspricht . . . . 0·00237 g Harnsäure.

Harnsäure wurde gewogen **0·0357** g; hierauf zugesetzt 50 cm^3 H_2O, 5 cm^3 KOH, 22·95 cm^3 Jodlösung und nach $^3/_4$ Stunden 7 cm^3 HCl. Zum Zurücktitriren wurden verbraucht 7·4 cm^3 Thiosulfat, entsprechend 7·7 cm^3 Jodlösung. Es wurden also 15·25 cm^3 Jodlösung für die Harnsäure verbraucht, deren Menge sich berechnet:

$$15{\cdot}25 \times 0{\cdot}00237 = \mathbf{0{\cdot}0361}\ g.$$

Harnsäure gewogen	Verbrauchte Jodlösung	Harnsäure gefunden
0·0651 g	27·25 cm^3	0·0645 g
0·0175 g	7·43 cm^3	0·0176 g
0·098 g	41·2 cm^3	0·0976 g
Saures Harnsaures Kalium gewogen		**Saures Harnsaures Kalium gefunden**
0·0922 g	31·64 cm^3	0·0919 g
0·0595 g	20·55 cm^3	0·0594 g

Harnsäure gewogen 0·0349 g; hinzugegeben:

20 cm^3 H_2O	verbraucht	15·00 cm^3 Jodlösung
40 cm^3 »	»	14·95 cm^3 »
80 cm^3 »	»	15·05 cm^3 »
150 cm^3 »	»	14·88 cm^3 »
500 cm^3 »	»	15·00 cm^3 »
1000 cm^3 »	»	14·9 cm^3 »

Nachdem auf diese Art die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode erprobt wurde, schritt ich an die Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen. Diese ergaben jedoch keine übereinstimmenden Resultate, und zwar nicht nur in den Fällen, bei denen ich für dieselbe Temperatur theils die

Digitized by Google

Erwärmungs-, theils die Abkühlungsmethode in Anwendung brachte, sondern auch dann, wo unter ganz gleichen Umständen gearbeitet wurde. Für die erstgenannten Abweichungen geben Blarez und Deniges in ihren Löslichkeitsbestimmungen (Compt. rend., 104, 1847—1849) als Ursache die Bildung von Hydraten an. In Folge der anderen Nichtübereinstimmung drängte sich die Vermuthung auf, dass Harnsäurelösungen an der Luft irgend welche Veränderungen erleiden. 1000 cm^3 einer Harnsäurelösung wurden vier Tage lang stehen gelassen. Der Jodverbrauch der anfangs 6·18 cm^3 pro 500 cm^3 betrug, fiel nach dieser Zeit auf 0 cm^3. Weiters wurde durch eine derartige Lösung Luft durchgeleitet und von Zeit zu Zeit ein Theil mit Jod titrirt.

500 cm^3	Lösung	sogleich	bestimmt	verbrauchten	7·61 cm^3 Jodlösung
500 cm^3	»	nach $4^1/_2$	Stunden	.....	6·52 cm^3 »
500 cm^3	»	» 22	»	.....	6·43 cm^3 »
500 cm^3	»	» 69	»	.....	0·75 cm^3 »
500 cm^3	»	» 107	»	.....	0·74 cm^3 »

Derselbe Versuch mit einer Lösung des Kaliumsalzes ergab, dass auch diese Veränderungen erleide, die jedoch langsamer vor sich gehen.

250 cm^3	sofort	titrirt	.....	14·08 cm^3 Jodlösung
250 cm^3	nach 22	Stunden	.....	13·91 cm^3 »
250 cm^3	» 53	»	.....	12·61 cm^3 »
250 cm^3	» $6^1/_2$	Tagen	.....	4·93 cm^3 »
250 cm^3	» $7^1/_2$	»	.....	4·30 cm^3 »
250 cm^3	» 12	»	.....	0·96 cm^3 »

Da ich nun vermuthete, dass hier ebenso wie bei der Oxalsäure die allmälige Zersetzung durch die in der Luft befindlichen Keime bewirkt werde, weil am Ende der obgenannten Versuche ein schimmelartiger Niederschlag in der Lösung vorhanden war, so stellte ich in dieser Richtung Versuche an, die in der That die Annahme bestätigten.

6 *l* Wasser wurden am Rückflusskühler ausgekocht, nach Erkalten der Flüssigkeit sterilisirte Harnsäure eingetragen, wobei die eindringende Luft durch vorgelegte Baumwolle keimfrei erhalten wurde. Während der ganzen Versuchsdauer wurde sterilisirte Luft durchgesaugt.

Digitized by Google

500 cm^3 ergaben Verbrauch an Jodlösung:

sofort titrirt .....5·61 cm^3
nach 20 Stunden .....5·65 cm^3
» $4^1/_2$ Tagen .....5·62 cm^3
» 12 » ..... 5·68 cm^3
» $20^1/_2$ » .....5·71 cm^3.

Auch alle weiteren Versuche bestätigten die Annahme, dass Harnsäure in steriler Atmosphäre unverändert erhalten werden kann. Es scheint jedoch, dass die Zersetzung der Harnsäure durch Keime der Luft je nach der Jahreszeit sehr verschieden ist. Im Winter (obgenannte Versuche wurden im Sommer durchgeführt) zeigten Harnsäurelösungen, trotzdem nicht sterilisirte Luft durchgeleitet wurde, keine Veränderungen. Nur war es auffallend, dass bei den mit diesen Lösungen ausgeführten Titrationen, nachdem die erste Entfärbung der Jodstärke in Übereinstimmung mit der angewandten Harnsäuremenge eingetreten war, ein stetes Nachbläuen erfolgte, was bei den sonstigen Bestimmungen nicht beobachtet wurde.

Nun untersuchte ich das Verhalten von Harnsäurelösungen bei ungefähr 100° C. Dass bei höherer Temperatur Zerfallsproducte entstehen, wurde bereits nachgewiesen (Magnier, Bl. 23, 483). Arbeitet man bei gänzlichem Ausschluss von Luft, in N- oder CO_2-Atmosphäre, so kann selbst bei tagelangem Erhitzen keine Veränderung der Harnsäure wahrgenommen werden.

Bei Einwirkung von Luft ergaben sich Wiedersprüche in den Resultaten, welche aufzuklären mir bis jetzt noch nicht gelungen ist. Nur folgender Umstand konnte constatirt werden: Kocht man eine Harnsäurelösung lange Zeit in Glasgefässen, so findet man, dass der Jodverbrauch der Säure abnimmt. Um diese Beobachtungen zu bestätigen, fügte ich einer Harnsäurelösung eine mittelst Glaswolle bereitete Glaslösung zu und erhitzte bei Luftzutritt. Eine Hälfte der Lösung wurde vor Zusatz der Glaslösung titrirt und ergab 0·0122 *g* Harnsäure, nach 14 Stunden Erhitzen mit Glas gab die andere Hälfte nur mehr 0·005 *g*.

Harnsaures Kalium kann in heisser Lösung nicht unzersetzt gehalten werden. Wie mehrere Versuche gezeigt, auch

Digitized by Google

solche in N-Atmosphäre, bleibt der Jodverbrauch zwar anfänglich constant, beginnt jedoch nach Verlauf von 12 Stunden zu fallen.

Harnsaures Kalium gewogen.....0·0555 *g*
Im N-Strom nach 12 Stunden gefunden ....0·047 *g*

Versuche mit KOH.

Bei der Einwirkung von KOH auf Harnsäurelösungen in der Kälte stellte es sich heraus, dass ein ganz geringer Überschuss von Alkali genüge, um eine Zersetzung in der Lösung herbeizuführen, welche doch weit langsamer vor sich geht, wie wenn man einen bedeutenden Überschuss von Alkali verwendet.

Versuch mit KOH im Überschuss. 1000 cm^3 H_2O enthalten 0·2894 *g* Harnsäure. Dazu 50 cm^3 KOH (1 cm^3 KOH = 0·0496 *g* KOH), 100 cm^3 titrirt:

Nach 24 Stunden 8·00 cm^3 Jodlösung[1] (= 0·018 *g* Harnsäure statt 0·0276 *g*)

»	48	»	4·77 cm^3 »
»	96	»	2·90 cm^3 »
»	144	»	2·35 cm^3 »
»	8	Tagen	2·00 cm^3 »
»	10	»	1·82 cm^3 »

Die Lösung blieb während der ganzen Zeit alkalisch. Setzt man hingegen zu einer Lösung von Harnsäure nur etwas mehr Alkali zu, als zur Neutralisation der Säure nothwendig, so verschwindet nach kurzer Zeit die Alkalität, ohne dass der Jodverbrauch sich im wesentlichen ändert; setzt man nun abermals eine geringe Menge von Alkali zu, so fällt der Jodverbrauch so lange, bis die Flüssigkeit abermals neutral geworden, um dann wieder constant zu bleiben. Das Verhalten in steriler Atmosphäre ist dasselbe. Weit rascher geht jedoch die Veränderung vor sich, wenn die Einwirkung von Alkali in der Wärme unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft vorgenommen wird. Nach Verlauf von 14 Stunden ist der Jod-

[1] Die Jodlösung, die hier und in den folgenden Versuchen verwendet wurde, hat nicht mehr den oben angegebenen Titer.

Digitized by Google

verbrauch bei einer Harnsäuremenge von 28·5 *mg* (3 *cm*³ Normal-KOH) auf Null gefallen. Eine dieser Behandlung ausgesetzte Lösung gibt abgedampft keine Murexidreaction. Arbeitet man bei Abschluss von Luft in Stickstoff-Atmosphäre, so tritt ebenfalls Abnahme des Jodverbrauches ein.

Harnsäure gewogen .....0·0635 *g* (13 *cm*³ KOH normal)
Nach 24 Stunden gefunden ...0·0511 *g*

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die Harnsäure auch bei Zusatz von Na_2CO_3. 2 *l* H_2O, enthaltend 0·1004 *g* Harnsäure, wurden nach Zusatz der doppelten der zur Neutralisation der Säure nothwendigen Menge Soda erhitzt. 500 *cm*³ der Lösung ergaben nach 12 Stunden einen Jodverbrauch von 3·97 *cm*³ anstatt der berechneten Menge von 11·6.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Prof. Lieben meinen besten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Arbeit durch Rath und That zu Theil werden liess.

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 9. MÄRZ 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. J. v. Hepperger in Graz: »Zur Theorie der astronomischen Strahlenbrechung«.

Das c. M. Herr Custos Dr. Emil v. Marenzeller überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expeditionen im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff »Pola«. 1. Echinodermen, gesammelt 1890, 1891 und 1892«; ferner einen Auszug aus den Beschreibungen der neuen Arten, betitelt: »Neue Echinodermen aus dem Mittelmeere«. (Vorläufige Mittheilung.)

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht folgende vorläufige Mittheilung: »Über die Formel für die Tragkraft der Elektromagnete«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fritsche, H., Über die Bestimmung der geographischen Länge und Breite und der drei Elemente des Erdmagnetismus durch Beobachtungen zu Lande, sowie erdmagnetische und geographische Messungen an mehr als tausend verschiedenen Orten in Asien und Europa. (Ausgeführt in den Jahren 1867—1891.) St. Petersburg, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über eine neue Isochinolinsynthese

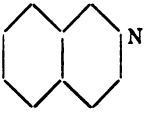
(Vorläufige Mittheilung)

von

C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Hoogewerf und van Dorp entdeckten 1885[1] im Steinkohlentheerchinolin eine neue, mit dem Chinolin isomere, Base, welche sie Isochinolin nannten, und legten derselben, gestützt auf ihr chemisches Verhalten, die folgende Structurformel bei:



Gabriel[2] gelang es zuerst, diesen Körper aus dem Homophtalimid durch aufeinander folgende Behandlung mit Phosphorchlorid und Jodwasserstoff synthetisch darzustellen, und auf analoge Weise erhielt Rügheimer geringe Mengen von Isochinolin aus der Hippursäure.

Durch pyrogene Reactionen gelangten Le Blanc,[3] Bamberger und Kitschelt[5] zum Isochinolin, ersterer durch Erhitzen von Homophtalimid, die beiden letzteren von Isocarbostyril mit Zinkstaub, ferner Pictet und Popovici[6] durch Leiten von Benzylidenäthylamindämpfen über glühenden Bimsstein.

---

[1] Recueil des trav. chimiques des Pays-Bas, *4*, 125; *5*, 305.

[2] Berl. Ber., *19*, 2361, auch Berl. Ber., *25*, 3563.

[3] Berl. Ber., *19*, 1169.

[4] Berl. Ber., *21*, 2299.

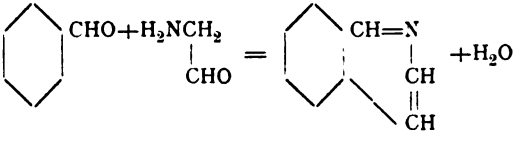
[5] Berl. Ber., *25*, 892, 1242.

[6] Berl. Ber., *25*, 733.

Digitized by Google

Die hier angeführten Methoden, deren theoretische Bedeutung nicht geleugnet werden kann, lassen jedoch im Stiche, sobald es sich darum handelt, im Benzolkern substituirte Isochinolinderivate, namentlich die ätherartigen Verbindungen, welche durch die schönen Arbeiten von G. Goldschmied,[1] Roser,[2] Freund[3] und Perkin[4] als Stammsubstanzen der Alkaloide Papaverin, Narcotin, Hydrastin und Berberin erkannt wurden, synthetisch darzustellen.

Ich war daher seit längerer Zeit bestrebt, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches gestatten würde, vom Benzaldehyd und dessen Substitutionsproducten, ferner von den Phenylketonen ausgehend, zu den entsprechenden Isochinolinderivaten zu gelangen. Zu diesem Behufe versuchte ich, Benzaldehyd mit Körpern, welche Amidoacetaldehyd liefern könnten, zu condensiren, in der Erwartung, dass die Reaction nach folgendem Schema verlaufen werde:



Benzaldehyd Amidoacetaldehyd Isochinolin.

Ich verwendete zu diesem Zwecke β-Amidomilchsäure $NH_2—CH_2—CHOH—COOH$ und Amidoacetal

$$NH_2—CH_2—CH\begin{matrix}O\ C_2H_5\\O\ C_2H_5\end{matrix}.$$

Die mit dem ersten Körper angestellten Versuche lieferten ein negatives Resultat, dagegen verlief die Reaction bei Anwendung von Amidoacetal in der gewünschten Weise.

Vermischt man Benzaldehyd mit Amidoacetal in molecularem Verhältnisse, so erfolgt unter beträchtlicher Wärme-

---

[1] Monatshefte für Chemie, *4*, 704; *6*, 372. 667, 954; *7*, 483; *8*, 510; *9*, 42, 327, 679; *10*, 673.

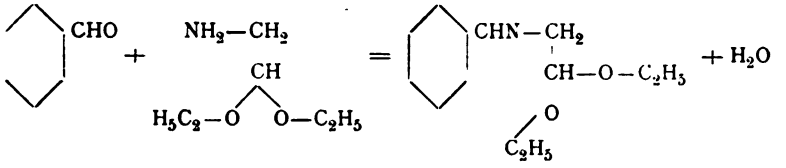
[2] Annalen, 245, 247, 249, 254.

[3] Berl. Ber., *20*, *21*, *22*, *23*.

[4] Chem. Soc., 1889, I, 63; 1890, 992.

Digitized by Google

entwicklung Condensation der beiden Körper zu Benzyliden-amidoacetal.



Entfernt man nun aus dem Reactionsproduct das Wasser durch Potasche und erwärmt es dann mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure ein halbe Stunde auf 100—120° C., dann tritt unter Entwicklung von Äthylen, Schwefeldioxyd und Abscheidung eines dunkel gefärbten Harzes und von Benzaldehyd die erwartete Ringschliessung ein.

Die durch Destillation des nach Entfernung des Benzaldehyds alkalisch gemachten Reactionsgemisches erhaltene Base riecht deutlich nach Isochinolin; die Pikrinsäureverbindung derselben stellt gelbe Nadeln dar, die bei 220° C. schmelzen.

Zur vorläufigen Identificirung der Base wurde das für das Isochinolin so charakteristische Platindoppelsalz dargestellt und analysirt.

Dasselbe stellt rothgelbe Nädelchen dar, die in Wasser schwer löslich sind und bei 258° C. schmelzen.

1. 0·4460 *g* des Doppelsalzes verloren, bei 115° C. getrocknet, 0·0238 *g* an Gewicht.
2. 0·2248 *g* des bei 115° C. getrockneten Doppelsalzes lieferten 0·0652 *g* Platin.

In 100 Theilen:

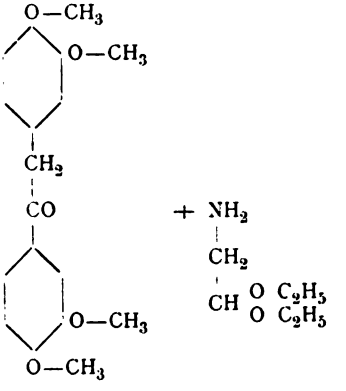
	Gefunden	Berechnet für $[(C_9H_7N)HCl]_2PtCl_4]+2H_2O$
H_2O . . .	5·33	5·12
Pt	29·00[1]	29·15.

Da die Reaction bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verläuft und die dem Hydrohydrastinin und Papaverolin zu Grunde liegenden Benzaldehydderivate Piperonal und Vanillin-

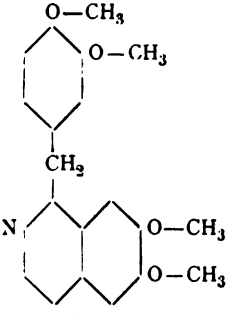
[1] Auf wasserfreies Salz berechnet.

Digitized by Google

methyläther leicht zugängliche Körper sind, so hoffe ich, auf die oben angeführte Weise zu diesen Isochinolinderivaten zu gelangen. Ja, es ist sogar die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, von dem Tetramethoxyphenylbenzylketon ausgehend, zum Papaverin zu gelangen.



Tetramethoxyphenylbenzylketon



Papaverin.

Das Tetramethoxybenzylphenylketon wird sich wahrscheinlich aus dem Vanillinmethyläther auf dieselbe Weise gewinnen lassen, wie das Phenylbenzylketon (Desoxybenzoin) aus dem Benzaldehyd.

Ich bin gegenwärtig mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt und ersuche die Fachgenossen, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Digitized by Google

Über das dimoleculare Propionylcyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 2. März 1893.)

Der früher[1] erbrachte Nachweis, dass aus Diacetyldicyanid bei der Verseifung Isoäpfelsäure entstehe, veranlasste mich, zunächst zu prüfen, ob durch Einwirkung von Cyankalium auf Propionsäureanhydrid das dimoleculare Propionylcyanid sich ebenso leicht wie das Diacetyldicyanid aus Essigsäureanhydrid gewinnen lasse, und ferner zu untersuchen, ob die Verseifung desselben in analoger Weise zur Äthyltartronsäure führe.

Das dimoleculare Propyonylcyanid, welches bisher nur von Claisen und Moritz[2] gelegentlich der Bildung des einfachen Propionylcyanides aus Propionylchlorid und Cyansilber beobachtet und als Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 213° beschrieben wurde, konnte ich auf folgende Weise unmittelbar aus Propionsäureanhydrid und Cyankalium gut krystallisirt erhalten.

20 *g* Propionsäureanhydrid und 100 cm^3 Äther, der durch Chlorcalcium möglichst entwässert wurde, brachte ich in eine starke Flasche von 200 cm^3 Inhalt, stellte diese in Eiswasser und trug 10 *g* gepulvertes Cyankalium ein. Die sodann mit einem Korke gut verschlossene Flasche befestigte ich, um ein fortwährendes Durchmischen des Inhaltes zu erzielen, in einem

[1] Monatshefte für Chemie, XIII. Bd., S. 834.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XIII. Jahrg., S. 2121.

Digitized by Google

Schüttelapparate, den ich drei Tage hindurch mittelst einer Turbine rotiren liess.

Beim Öffnen der Flasche zeigte sich nachher ein schwacher Druck, indem Blausäure entwich. Die Mischung war blassgelb gefärbt und schied auch nach längerem Stehen die ätherische Lösung nicht ab. Um die Reaction zu vervollständigen, leitete ich durch die mit 50 cm^3 Äther verdünnte Mischung, während die Flasche durch Eiswasser gekühlt wurde, einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas, liess die hierauf verschlossene Flasche durch eine Stunde im Eiswasser stehen und goss die oberhalb stehende ätherische Lösung durch ein Filter. Zu der noch immer voluminösen Salzmasse gab ich einige Stückchen Eis, wodurch sich dieselbe zusammenballte und die ätherische Lösung vollständig abschied. Diese konnte dann von der an der Wand der Flasche haftenden Salzmasse abgegossen und filtrirt werden. Die durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung vereinigte ich mit der vor der Zugabe von Eis erhaltenen, und destillirte den Äther beinahe vollständig ab.[1] Die rückständige Flüssigkeit schied nach längerem Stehen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure zunächst eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, später aber bildeten sich am Rande des Gefässes grosse, blätterige, weingelbe Krystalle, die beim Umrühren der Masse und beim Stehen an der Luft sich zusehends vermehrten. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit gab nach Zugabe von Weingeist, wodurch das überschüssige Propionsäureanhydrid nach einiger Zeit als Propionsäureäther vollständig abdunstete, nochmals eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Die Menge der vereinigten Krystalle des noch unreinen Productes betrug 45% des angewandten Propionsäureanhydrids. Eine geringere Ausbeute resultirte, als ich probeweise Cyankalium und Propionsäureanhydrid in gleichen Gewichtsmengen auf einander einwirken liess. Zur vollständigen Reinigung des Productes habe ich die Krystalle mit wenig

[1] Das Filtriren und das Destilliren dieser ätherischen Lösungen muss zum Schutze vor der hiebei reichlich entweichenden Blausäure in einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen werden.

Digitized by Google

Äther in der Wärme gelöst und die filtrirte Lösung zum Verdunsten gebracht. Die alsbald wieder erschienenen Krystalle legte ich auf poröse Porzellanplatten, wodurch sie nach kurzer Zeit vollkommen trocken und fast farblos wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 : 1) blieb der Schmelzpunkt der Krystalle constant. Die Analyse der lufttrockenen Substanz liess die Formel C_4H_5NO berechnen.

0·3164 *g* Substanz gaben 0·6696 *g* Kohlendioxyd und 0·1729 *g* Wasser.
0·3987 *g* lieferten nach der v. Asbóth'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·08038 *g* Ammoniak.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_5NO
C.....	57·71	57·71
H.....	6·07	6·02
N	16·60	16·87

Eine nach der Methode von V. und C. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigte, dass hier das dimoleculare Propionylcyanid vorlag.

0·0587 *g* Substanz verdrängten beim Erhitzen im Resorcindampf 8·5 cm^3 Luft, gemessen bei 749·2 *mm* Luftdruck und 19·5° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$
Dampfdichte ...	5·94	5·74

Dieses Cyanid verflüchtigt sich nicht unmerklich schon beim Liegen an der Luft, riecht lauchartig, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, den Oxalsäurekrystallen ähnliche Säulen, schmilzt bei 58° C. und siedet fast ohne Zusetzung unter einem Druck von 740 *mm* bei 227—228° C. (uncorr.). Es ist im Wasser in der Kälte fast unlöslich und sinkt darin unter; in der Wärme, wobei ein Geruch nach Blausäure auftritt, ist es leichter löslich und fällt beim Erkalten wieder heraus. In Weingeist, Äther und warmem Petroleumäther ist es leicht löslich.

Das hier beschriebene dimoleculare Propionylcyanid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Claisen und Moritz[1]

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XIII. Jahrg., S. 2121.

Digitized by Google

untersuchten Dipropionyldicyanid. Der Umstand, dass die genannten Forscher die Substanz nicht fest und krystallisirt erhielten und einen um 14° niedrigeren Siedepunkt beobachteten, ist vielleicht nur dem hartnäckigen Krystallisationsverzuge, der diesem Körper eigenthümlich ist, sowie einem geringeren Grade von Reinheit zuzuschreiben.

Verseifung des Dipropionyldicyanides. In kalter, wässeriger Kalilauge bleibt das Cyanid lange Zeit ungelöst und unverändert, beim Erwärmen aber löst es sich unter Entwicklung von Ammoniak, das auch nach lange andauerndem Kochen noch immer nachweisbar ist. Übersättigt man endlich mit Salzsäure, so tritt noch immer der Geruch nach Blausäure auf. Neben Blausäure fand ich nur noch Propionsäure vor.

Ähnlich wirkt freies Phenylhydrazin auf das Cyanid ein. Bringt man zur ätherischen Lösung des Dipropionyldicyanides die äquimoleculare Menge Phenylhydrazin, so findet sich nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf dem Boden des verschlossenen Gefässes eine reichliche Ausscheidung von Krystallen vor, die, von der ätherischen Lösung getrennt, mit warmem Petroleumäther, worin sie fast unlöslich sind, mehrmals abgewaschen und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose achtseitige Blättchen darstellen, deren Schmelzpunkt bei 155° C. liegt. Die Eigenschaften dieses Productes liessen erkennen, dass sich Propionylphenylhydrazid gebildet hat. Mit einem zum Vergleiche aus Propionsäureanhydrid und Phenylhydrazin dargestellten Producte zeigte es eine vollkommene Übereinstimmung. Da M. Freund und B. Goldsmith[1] Propionylphenylhydrazin, erhalten aus Phenylhydrazin und Propionylamid, analysirt und als ein in Blättchen vom Schmelzpunkte 157° krystallisirtes Product beschrieben haben, so schien mir die Analyse dieser Substanz überflüssig.

Die von den oben erwähnten Krystallen abfiltrirte ätherische Lösung roch beim Verdunsten stark nach Blausäure und schied fast die Hälfte des zum Versuche angewandten Cyanides unverändert aus, das, nochmals mit Phenylhydrazin zusammengebracht, nur mehr Propionylphenylhydrazid lieferte.

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XXI. Jahrg., S. 2461.

Digitized by Google

Phenylhydrazin wirkt also auf das dimoleculare Propionylcyanid nach der Gleichung ein:

$$2C_6H_5N_2H_3+[C_2H_5—CO—CN]_2 = \\ = 2C_6H_5—N_2H_2—CO—C_2H_5+2HCN.$$

Dieser Vorgang[1] entspricht vollkommen der Einwirkung von Phenylhydrazin auf einfache Säurecyanide, bei der nach v. Pechmann und Wehsarg[2] ebenfalls ein Zerfall in Blausäure neben der Bildung eines Phenylhydrazides stattfindet.

Anders verläuft der Vorgang der Verseifung des Dipropionyldicyanides bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure. Hiebei erhält man unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen neben Chlorammonium durchschnittlich 76% Äthyltartronsäure, während die Theorie 89% berechnen lässt, wenn man folgende Gleichung zu Grunde legt, die durch die Ergebnisse bei der analogen Behandlung des Dicyandiacetyls[3] einigermassen begründet erscheint.

$$[C_2H_5—CO—CN]_2+5H_2O = C_3H_6O_2+C_5H_8O_5+2NH_3.$$

Zur Verseifung habe ich 10 *g* des rohen Dipropionyldicyanides in einem Kölbchen, das in Eiswasser stand, zunächst mit 5 *cm*³ bei 0° gesättigter Salzsäure übergossen und liess das Kölbchen verschlossen unter mehrmaligem Schütteln durch mehrere Stunden im Eiswasser stehen. Zu der noch breiartigen Masse gab ich dann nochmals 5 *cm*³ rauchende Salzsäure und liess dieselbe nun ohne Kühlung durch 24 Stunden einwirken. Dann verdünnte ich mit Wasser, erwärmte das mit einem Rückflusskühler verbundene Kölbchen durch eine Stunde auf dem Wasserbade und dampfte den Inhalt nach wiederholtem Zusatz von Wasser bis zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Den nach dem Erkalten fast festen Rückstand übergoss ich in einem Kolben mit Äther, erwärmte gelinde und filtrirte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak

[1] Ein Versuch mit Diacetyldicyanid und Phenylhydrazin verlief ebenso, es schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt (128°) und Aussehen mit dem von E. Fischer (Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 190, 129) beschriebenen Acetylphenylhydrazin übereinstimmte.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XXI. Jahrg., S. 2999.

[3] Monatshefte für Chemie. XIII. Bd., S. 839.

Digitized by Google

ab, der nach mehrmaligem Digeriren mit Äther fast rein weiss zurückblieb. Die ätherischen Lösungen liessen nach dem Abdestilliren eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, die nach eintägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinische Ausscheidungen zeigte. Die Menge dieser nach mehrtägigem Stehen vom Äther fast freien Äthyltartronsäure betrug, wie oben erwähnt, 76% des angewandten rohen Cyanides.

Zur Reinigung löste ich das Product in warmem Wasser, filtrirte die beinahe klare Lösung, neutralisirte fast vollständig mit Ammoniak und gab Bleizuckerlösung (1:5) hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. Den nach längerem Stehen krystallinisch und dadurch schwerer löslich gewordenen Niederschlag zersetzte ich nach dem vollständigen Auswaschen durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten im Vacuum einen weissen krystallinischen Rückstand, der in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, nach längerem Stehen an trockener Luft, tafelförmige Krystalle absetzte. Herr Prof. Friedr. Becke hatte die Güte, dieselben krystallographisch zu bestimmen, wofür ich hiemit meinen besten Dank ausspreche.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle sind im Allgemeinen unvollkommen ausgebildet und gestatten wegen ihrer Flächenarmuth keine vollständige Bestimmung der krystallographischen Elemente. Die bestausgebildeten Krystalle zeigen die Gestalt rhombischer Tafeln mit schief angesetzten Randflächen, der monoklinen Combination (001)(110) entsprechend. Das Prisma wendet dem Beschauer die scharfe Kante zu.

Es konnten folgende Winkel mit annähernder Genauigkeit gemessen werden:

$$110.001 = 70° 30'$$
$$110.1\bar{1}0 = 104° 10',$$

Der ebene Winkel der Basis berechnet sich hieraus zu 66° 22′; die Messung u. d. M. ergab 67°.

Ausserdem treten ganz matte Flächen auf, welche einer + Hemipyramide entsprechen.

Digitized by Google

Die optische Untersuchung lehrt, dass diese Krystalle Zwillinge sind. Im Orthoskop sieht man, dass die Platte in vier Felder zerfällt, entsprechend der Streifung, welche auf der Oberfläche der Krystalle sichtbar ist. Je zwei gegenüber liegende Sectoren haben gleiche Orientirung.

Eine scharfe Dunkelstellung ist bei keinem Sector zu erhalten, da feine Lamellen in Zwillingsstellung jeden Sector durchsetzen.

Bei der Beobachtung im convergenten Licht erkennt man das gestörte Bild einer optischen Axe. In dem Sector rechts vorne weicht sie nach hinten und links von der Flächennormale ab. Der scheinbare Winkel der optischen Axe mit der Normalen von (001) wurde zu 16° mit dem Mikroskop gemessen. Das Azimut der Ebene, welche durch die optische Axe und die Normale von (001) gelegt wird, schliesst nach mehreren Messungen $73^1/_2$° mit der Kante [001.110] ein. Die Abweichung erfolgt entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn, wenn von der Kante ausgegangen wird. Die + Mittellinie tritt nach rechts vorne aus. Die Dispersion der Axe scheint asymmetrisch zu sein, da sowohl bei der 90°- als bei der 45°-Stellung Farbensäume an an den dunklen Büscheln der Axe bemerkt werden.

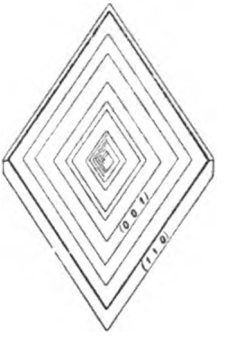


Fig. 1.

In dem Sector links hinten ist die Orientirung genau dieselbe. In den links vorne und rechts hinten liegenden Sectoren treten Bilder auf, die genau symmetrisch sind gegen die lange Diagonale des Rhombus, genauer gegen die Halbirungslinie des spitzen, von den Kanten [001.110] und [001.1$\bar{1}$0] gebildeten Winkels.

Danach müssen die Krystalle aufgefasst werden als Durchkreuzungszwillinge zweier trikliner Individuen. Bei der Deutung des Zwillingsgesetzes ist zu berücksichtigen, dass die Flächen (001) der beiden Individuen in eine Ebene zusammenfallen; der Zwilling gehört also zur zweiten der von Tschermak aufgestellten Kategorien: Zwillingsaxe parallel einer Zone, Zwillingsebene senkrecht zu derselben. Behält man die Deutung (001)(110)

Digitized by Google

für die Flächen des Individuums rechts vorne bei, so kann man die Richtung senkrecht zu der von vorne nach hinten laufenden Symmetrieebene des Zwillings (die Zwillingsaxe) als *b*-Axe auffassen; die Symmetrieebene des Zwillings ist alsdann keine mögliche Krystallfläche. Mit dieser Zwillingsbildung hängt auch das Auftreten einer rhombisch umgrenzten, einspringenden Ecke zusammen, welche in der Figur dargestellt ist, und welche keiner der geprüften Tafeln fehlt.

Unter den Krystallen kommen auch Tafeln vor, welche keine Zwillingsbildung erkennen lassen; diese Krystalle zeigen im convergenten Licht ebenfalls eine optische Axe, nebst dem aber die Spur einer negativen Mittellinie; sie können somit nicht nach (001) ausgedehnt sein. Leider sind diese einfachen Individuen so schlecht begrenzt, dass selbst eine annähernde Bestimmung ihrer Form unmöglich war.«

Wiewohl die Äthyltartronsäure schon von Guthzeit[1] aus Äthylchlormalonsäureester durch Verseifung mit Laugen dargestellt und untersucht wurde, ferner auch Bischoff und Hausdörfer[2] das Barytsalz dieser Säure unter den Händen hatten, so hielt ich doch die vollständige Analyse und Beschreibung der Äthyltartronsäure und ihrer Salze für nothwendig, zumal einige Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt,[3] Krystallwassergehalt der Säure, mit den von Guthzeit für die sicher damit identische Substanz nicht übereinstimmen und Analysen der äthyltartronsauren Salze überhaupt fehlen.

Die aus der warm gesättigten wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das im Vacuum bei 60° C. vollständig entweicht.

0·3220 *g* lufttrockene Substanz gab bei allmäliger Steigerung der Temperatur bis 65°, im Vacuum getrocknet, 0·2868 *g* Rückstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_5+H_2O$
Krystallwasser.....	10·93%	10·84%

[1] Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 209, S. 233.

[2] Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 239, S. 128.

[3] Nach Guthzeit schmilzt die Säure bei 98° C.

Digitized by Google

0·2923 *g* im Vacuum bei 60° getrocknete Säure gab 0·4325 *g* Kohlensäure und 0·1435 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_5$
C.....	40·35%	40·54%
H.....	5·45	5·41

Lufttrocken schmilzt die Säure bei 64—70° im Krystallwasser, bei 60° im Vacuum getrocknet, aber erst bei 115 bis 116° C.,[1] dabei wird die Probe durch die eintretende Gasentwicklung im Capillarrohre in die Höhe getrieben.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure gibt mit Bleiacetat und Kupfersulfat sogleich amorphe Niederschläge, die nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, krystallinisch werden (unter dem Mikroskope haarfeine Säulen) und sich dann selbst in kochendem Wasser, ja sogar in heisser Essigsäure kaum lösen.

Mit Zinkacetat (1:3) entstand erst nach längerem Stehen ein aus farblosen prismatischen Säulen bestehender Niederschlag, der sich auch in kochendem Wasser nur schwer löste.

Barytsalz. Beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure und einer concentrirten Baryumacetatlösung entsteht sogleich ein amorpher Niederschlag, der erst beim Kochen krystallinisch wird. Dieser nach dem Erkalten gesammelte Niederschlag wurde gewaschen und in kochendem Wasser, wovon relativ viel erforderlich war, gelöst. Die Lösung gab erst nach dem Einengen bis zur Bildung einer Krystallhaut beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung. Die Mutterlauge lieferte beim abermaligen Eindampfen nochmals dieselben Krystalle. Unter dem Mikroskope stellen sie schief abgeschnittene Prismen dar. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von denen $1^1/_2$ Moleküle beim Stehen über Schwefelsäure, der Rest erst nach dem Trocknen bei 180° vollkommen entweicht.

---

[1] Im Vergleiche zu der um CH_2 ärmeren Methyltartronsäure, einer Säure mit einer paren Anzahl von Kohlenstoffatomen, schmilzt sie bei einer um 22° niedrigeren Temperatur.

Digitized by Google

0·2999 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·0875 *g* Wasser, 0·1639 *g* Kohlendioxyd und 0·1853 *g* Baryumcarbonat, welches nach dem Glühen mit Kaliumbichromat noch 0·0406 *g* Kohlendioxyd abgab.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6O_5Ba+2H_2O$
C	18·66%	18·81%
H	3·24	3·13
Ba	42·95	42·95

Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6O_5Ba$	
Verlust über Schwefelsäure	8·37%	$1^1/_2$ H_2O	8·46%
Bei 180° getrocknet	11·37	2 H_2O	11·28

Silbersalz. Das Ammonsalz der Säure gibt mit Silbernitratlösung (1:5) einen ebenfalls anfangs amorphen Niederschlag, den ich sofort in lauwarmem Wasser löste. Die durch ein gehärtetes Filter gegossene Lösung schied nach dem Erkalten nadelförmige, farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskope zugespitzte Prismen darstellten. Sie sind nur wenig lichtempfindlich. Nach mehrstündigem Liegen auf Filtrirpapier erlitten sie durch das Trocknen im Vacuum bei 65° keinen Gewichtsverlust.

0·3194 *g* im Vacuum bei 65° getrocknetes Salz gab 0·0491 *g* Wasser, 0·1936 *g* Kohlendioxyd und 0·1906 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_6O_5Ag_2$
C	16·53%	16·57%
H	1·71	1·66
Ag	59·67	59·66

Zersetzungsproducte der Äthyltartronsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die wasserfreie Säure oder deren Salze schon beim Erwärmen im Wasserbade unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt, ohne dass sich die Flüssigkeit dabei braun färbt.

Beim Erhitzen der Säure für sich tritt schon beim Schmelzen (115°) eine Abspaltung von Kohlendioxyd ein, die nach allmäliger Steigerung der Temperatur auf 180° beendet ist.

Digitized by Google

Gleichzeitig zeigt sich ein Destillat, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Probe dieser Krystalle schmolz im Capillarrohr bei 35°.[1] Das Sublimat und der noch vorhandene Rückstand wurden in Wasser gelöst und mit Zinkcarbonat gekocht. Das eingeengte Filtrat schied nach dem Erkalten prismatische, zu Bündeln vereinigte Krystalle ab, die, nochmals aus Wasser umkrystallisirt, sich bei der Analyse als das Zinksalz der α-Oxybuttersäure erwiesen.

0·2922 *g* lufttrockenes Salz verlor bei 130° getrocknet, 0·0340 *g* Wasser und gab 0·0781 *g* Zinkoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_3)_2Zn+2H_2O$
Krystallwasser ...	11·64%	11·72%
Zn	21·45	21·17

Dieser Zerfall der Äthyltartronsäure in Kohlendioxyd und α-Oxybuttersäure wurde schon von Guthzeit[2] erkannt und nachgewiesen. Hier wurde diese Zerlegung nochmals geprüft, um noch sicherer die Identität dieser Säure mit der Äthyltartronsäure Guthzeit's festzustellen.

Die dimolecularen Cyanide scheinen nach meinen bisherigen Erfahrungen eine ganze Reihe von Oxymalonsäuren zu liefern. Da diese Säuren noch verhältnissmässig wenig untersucht sind, so beabsichtige ich, nächstens zu prüfen, ob nicht auch die Anhydride anderer einbasischer und zweibasischer Säuren dimoleculare Cyanide gewinnen lassen, um dann noch ausserdem die daraus durch Verseifung herstellbaren Säuren zu untersuchen.

---

[1] Die reine α-Oxybuttersäure schmilzt bei 42°.

[2] Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 209, S. 234.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Tetramethoxyldiphtalyls

von

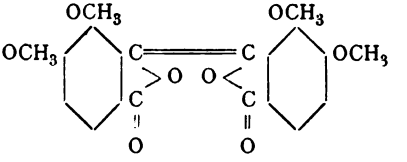
Richard Löwy,

stud. chem.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

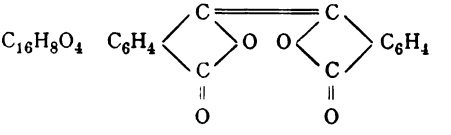
(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Vor zwei Jahren veröffentlichten Prof. Dr. Goldschmiedt und Egger[1] eine Arbeit: »Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester«, in welcher gezeigt wurde, dass der Opiansäureester in diesem Falle nicht als Ester einer Aldehydosäure reagire, dass mithin nicht ein Benzoïn entstehe, sondern eine Verbindung, von welcher sich ergab, dass sie ein Derivat des Diphtalyls sei, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_8$ und nachstehender Structur:



Aus dem Diphtalyl wurde von verschiedenen Forschern eine Reihe von Körpern dargestellt, die aus demselben bei der Lösung eines oder beider Lactonringe durch Alkalien allein oder unter gleichzeitiger Reduction, sowie durch die Einwirkung von Jodwasserstoff allein entstehen.

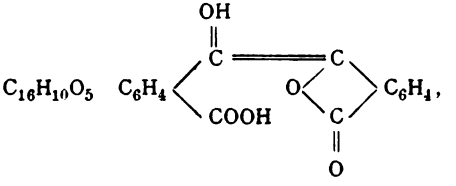
So bilden sich aus dem Diphtalyl



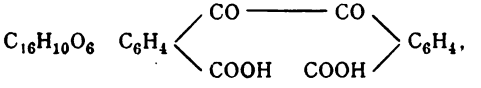
[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 49.

Digitized by Google

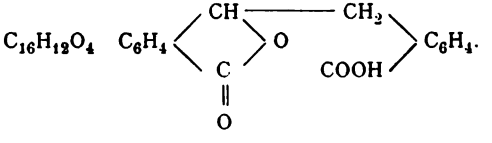
durch Einwirkung von Kalilauge unter Luftabschluss Diphtalyllactonsäure



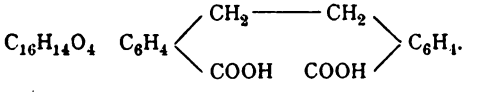
bei gleichzeitiger Einwirkung von Luftsauerstoff Diphtalylsäure,



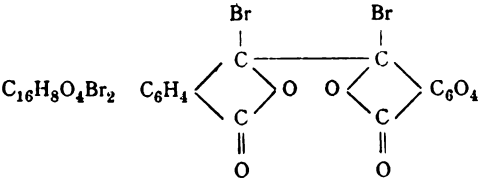
bei gleichzeitiger Reduction durch Zink Hydrodiphtalyllactonsäure



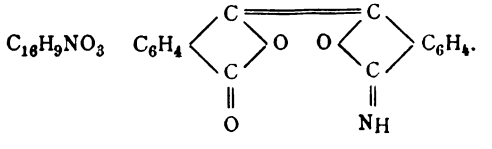
Bei Einwirkung von Jodwasserstoff Dibenzyldicarbonsäure



Ferner entstehen durch Einwirkung von Brom Diphtalyldibromid



und bei Einwirkung von Ammoniak auf Diphtalyllactonsäure Diphtalylimid

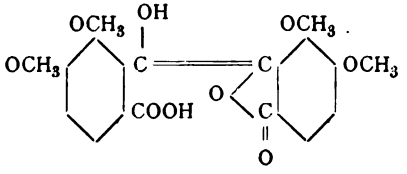


Digitized by Google

Von den diesen Verbindungen entsprechenden Derivaten des Tetramethoxyldiphtalyls wurde bereits von Goldschmiedt und Egger[1] durch Behandeln desselben mit Kalilauge in der Wärme die Tetramethoxyldiphtalylsäure dargestellt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt habe ich die Darstellung der übrigen unternommen.

Tetramethoxyldiphtallactonsäure.



Graebe und Schmalzigaug[2] stellten aus dem von Ador[3] erhaltenen Diphtalyl eine Säure $C_{16}H_{10}O_5$, die Diphtalyllactonsäure dar, welche schon früher Ador, allerdings mit Diphtalylsäure gemengt, in Händen hatte und von ihm als Diphtalylaldehydsäure bezeichnet worden ist. Graebe und Schmalzigaug wiesen nun nach, dass bei der Behandlung des Diphtalyls mit Kalilauge unter Luftzutritt der Sauerstoff gleichzeitig oxydirend wirke und hiebei Diphtalylsäure entstehe. Sie erhielten jedoch die Säure rein, als die Behandlung des Diphtalyls bei Luftabschluss durchgeführt wurde.

Goldschmiedt und Egger[4] erhielten bei der Darstellung der Tetramethoxyldiphtalylsäure dieselbe, wie sie selbst angeben, aus der gleichen Ursache mit Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure verunreinigt und stellten die Reindarstellung der beiden Substanzen in Aussicht.

Zu 3 *g* Tetramethoxyldiphtalyl wurden in einem Kölbchen, in das vorher zur Vertreibung der Luft längere Zeit Wasserstoff durchgeleitet worden war, portionenweise mittelst eines Hahntrichters eine Lösung von 2 *g* Kaliumhydroxyd in Alkohol

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 68.

[2] Liebig's Annalen, 164, S. 230.

[3] Ebendaselbst, 228, S. 126.

[4] Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 68.

Digitized by Google

hinzugefügt und die Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach vollständiger Lösung wurde die heisse, dunkel gefärbte Flüssigkeit sofort mit Salzsäure gefällt und hierauf durch Zusatz von Wasser eine vollständigere Abscheidung der Säure aus der alkoholischen Lösung bewirkt.

Es fiel ein gelblichweisser Niederschlag aus, der bei 245° zu schmelzen anfing, aber erst bei 286° vollständig verflüssigt war.

Die Substanz wurde nun aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Lösen in einer Wasserstoffatmosphäre geschah.

Von den erhaltenen Fractionen färbt sich die erste bei 260° gelb und schmilzt bei 264—267°, wobei sie jedoch schon unter 264° stark gesintert und zersetzt ist, so dass eine ganz genaue Beobachtung schwer möglich ist.

Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich die schon von Goldschmiedt und Egger erhaltene Tetramethoxyldiphtalylsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$, wofür auch sehr die übereinstimmenden Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure sprechen. Eine nähere Untersuchung des Körpers war der geringen Menge wegen nicht möglich.

Die Mutterlaugen von diesem Körper wurden im Vacuum etwas eingeengt, wobei sich eine grössere Menge schöner, hellgelber Krystalle abschied, die, aus Alkohol zweimal umkrystallisirt, sich als rein erwiesen.

In besserer Ausbeute und unmittelbar reinem Zustande erhält man diese Verbindung, wenn man jede längere Einwirkung der Kalilauge vermeidet, die Fällung der Säure mit Chlorwasserstoffsäure erst nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit bewirkt und hierauf wie oben die Säure mit Wasser ausfällt.

Die Substanz stellt in reinem Zustande schöne hellgelbe Krystalle dar. Dieselben zeigen bei 212° bei langsamem Erwärmen starke Sinterung und schmelzen bei 284—292° unter Zersetzung. Zur Erhaltung constanter Resultate ist jedoch die Einhaltung absolut gleicher Bedingungen beim Anwärmen nöthig. Wirft man das mit der Substanz gefüllte Röhrchen plötzlich in den auf 215—220° erhitzten Apparat, so findet

Digitized by Google

Zersetzung unter Aufschäumen statt, wobei ein rother Körper zurückbleibt, der erst bei 270—290° wieder schmilzt.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Graebe und Schmalzigaug[1] bei der von ihnen dargestellten Diphtalyllactonsäure beobachtet. Auch sie erhielten keinen scharfen Schmelzpunkt, da, wie es scheint, die Zersetzung nach der Art des Erwärmens verschieden vor sich geht.

Die Analyse der Substanz ergab die von der Theorie geforderten Werthe.

I. 0·2188 *g* Substanz lieferten 0·4783 *g* Kohlensäure und 0·0865 *g* Wasser.
II. 0·2210 *g* Substanz lieferten 0·4830 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_9$
	I	II	
C	59·62	59·60	59·70
H	4·37	4·39	4·43

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Benzol, Petroleumäther, Chloroform löslich, in Wasser unlöslich. In Alkalien löst sie sich mit rothgelber Farbe. Concentrirte Lösungen sind fast schwarz. Graebe und Schmalzigaug fanden, dass die Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak bei längerem Kochen Diphtalylimid abscheide. Die Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure liefert selbst bei anhaltendem Kochen mit Ammoniak im offenen Gefässe keine solche Abscheidung; erst bei Einwirkung von Ammoniak unter Druck bildet sich der analoge Körper. Die alkalischen Lösungen der Säure oxydiren sich leicht an der Luft. Auch längeres Erhitzen alkoholischer Lösungen führt zu theilweiser Oxydation. Die ammoniakalische Lösung der Säure reducirt Silbernitrat. Bei dem Versuch, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure, deren Ester darzustellen, schied sich Tetramethoxyldiphtalyl aus.

[1] Liebig's Annalen, 228, 136.

Digitized by Google

Mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man bei gleicher Behandlung genau dieselben schönen Farbenreactionen, die Goldschmiedt und Egger an dem Tetramethoxyldiphtalyl beobachtet haben.

Kupfersalz. Die Säure wurde mit circa $^1/_{10}$ Normal-Ammoniaklösung neutralisirt und die erhaltene Lösung des Ammonsalzes mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt, wodurch das Kupfersalz als ein grünlichblauer Niederschlag gefällt wurde.

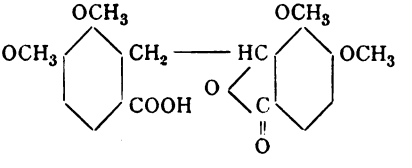
Zur Analyse wurde das Kupfersalz bei 110° getrocknet.

0·3010 *g* Substanz lieferten 0·6107 *g* Kohlensäure, 0·1124 *g* Wasser und 0·0283 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_{18}Cu$
C	55·33	55·49
H	4·15	3·90
Cu.....	7·52	7·28

Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure.



Wislicenus[2] erhielt die Hydrodiphtalyllactonsäure zuerst neben dem Hydrodiphtalyl bei der Reduction des Phtalsäureanhydrids mit Zink und Eisessig. Hasselbach[3] studirte diese Säure näher. Graebe und Schmalzigaug[4] stellten sie direct aus dem Diphtalyl durch Behandeln desselben mit Zink und Alkalien in der Wärme dar. Analog der letzteren Bildungsweise liefert auch das Tetramethoxyldiphtalyl bei Einwirkung von Zink und Kalilauge die entsprechende Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure $C_{20}H_{20}O_8$.

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 55.

[2] Berl. Ber., XVII, 2179.

[3] Annal., 243, 249.

[4] Ebenda, 228, 138.

Digitized by Google

Zur Darstellung derselben wurde wie folgt verfahren:

2·7 *g* Tetramethoxyldiphtalyl wurden mit 6 *g* Zink und einer Lösung von 5 *g* Kaliumhydroxyd in einem Kölbchen längere Zeit erwärmt. Nach einer Stunde war die Substanz gelöst. Die Lösung wurde nun bei aufgesetztem Bunsen'schen Ventil erkalten gelassen, vom Zink abfiltrirt und hierauf mit Salzsäure neutralisirt.

Es schied sich nur eine sehr geringe Menge eines weissen Niederschlages aus, der sich beim Schütteln zusammenballte. Nach dem Abfiltriren des letzteren wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Äthers blieb ein schön weisser Körper zurück.

Das Umkrystallisiren gelingt am besten aus verdünntem Alkohol. Die erhaltenen schneeweissen Krystalle zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren constanten Schmelzpunkt.

Die Substanz schmilzt bei 186—187°. Bei etwas höherer Temperatur zersetzt sie sich unter heftiger Gasentwicklung.

Die Analyse des Körpers ergab:

I. 0·2510 *g* Substanz lieferten 0·5676 *g* Kohlensäure und 0·1138 *g* Wasser.

II. 0·2620 *g* Substanz lieferten 0·5948 *g* Kohlensäure und 0·1193 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{20}O_8$
	I	II	
C	61·69	61·91	61·85
H	5·04	5·06	5·15

Die Tetramethoxylhydrodiphtallactonsäure ist in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Petroleumäther schwer löslich.

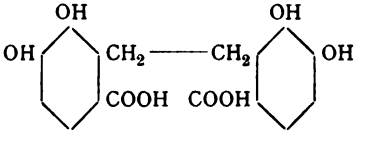
Von concentrirter Schwefelsäure wird sie zunächst intensiv gelb gefärbt und löst sich darin dann allmälig mit schön citronengelber Farbe auf. Setzt man zur schwefelsauren Lösung eine minimale Quantität Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit äusserst intensiv smaragdgrün. Etwas mehr Salpetersäure erzeugt intensive Rothfärbung, die allmälig in ein missfärbiges Braun übergeht.

Digitized by Google

Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht die Säure, wie auch Wislicenus[1] bei der Hydrodiphtalyllactonsäure Ähnliches fand, in die Tetraoxydibenzyldicarbonsäure über.

Kupfersalz. Die Säure wurde in wässeriger Lösung mit circa $^n/_{10}$ Ammoniak neutralisirt und die neutrale Lösung mit einer Lösung von Kupfersulfat versetzt. Es fiel nur eine sehr unbedeutende Menge eines hellgrünen Niederschlages aus, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied beim Eindampfen auf die Hälfte seines Volumens fast die ganze Menge des in Lösung befindlichen Kupfersalzes aus. Die Mutterlauge hievon hinterliess nach dem Eindampfen neben einer grösseren Menge des überschüssig gewesenen Kupfersulfats nur mehr sehr wenig von dem Kupfersalz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren zeigte sich das Salz frei von Kupfersulfat.

Tetraoxydibenzyldicarbonsäure.



Graebe[2] unterzog zuerst bei seinen Versuchen über die Reduction aromatischer Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor das Diphtalyl dieser Behandlung. Er erhielt damals schon die Orthodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$, ohne sie jedoch weiter zu untersuchen.

Dobreff[3] wiederholte die Versuche Graebe's und stellte die Orthodibenzyldicarbonsäure auch durch Reduction der Diphtalylsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor dar, wobei er die Behandlung im zugeschmolzenen Rohre bei 180—200° vornahm.

Wislicenus[4] zeigte, dass die Dibenzyldicarbonsäure aus der Hydrodiphtalyllactonsäure schon beim Erhitzen derselben

---

[1] Berl. Ber., XVII, 2179.
[2] Berl. Ber., VIII, 1054.
[3] Liebig's Ann., 239, 65.
[4] Berl. Ber., XVII, 2179.

Digitized by Google

im offenen Kölbchen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu erhalten sei.

Goldschmiedt und Egger[1] studirten bereits die Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure unter gewöhnlichem Druck. Unter diesen Bedingungen wird nur Methyl abgespalten und sie erhielten daher das Tetraoxydiphtalyl.

Erhitzt man Tetramethoxyldiphtalyl mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor im Rohre auf 150—180°, so erhält man die gesuchte Säure auch nicht. Das Reactionsproduct ist bei kurzer Dauer der Einwirkung Tetraoxydiphtalyl, bei längerer ein harziger Körper, der beim Extrahiren mit Lösungsmitteln nur eine zähe Schmiere lieferte, die auch nach langem Stehen keine Spur einer Krystallisation zeigte.

Besser gelangte ich zum Ziele, als ich nach Wislicenus operirte.

3 *g* Tetramethoxylhydrodiphtalyllactonsäure wurden mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor eine halbe Stunde am aufsteigenden Kühler in einem Kölbchen erhitzt.

Nach dem Erkalten schied sich der grösste Theil der Säure ab. Dieselbe wurde nun bei möglichster Vermeidung des Luftzutrittes sammt dem rothen Phosphor abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wurde hierauf im Kohlensäurestrome mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung erhält man die Tetraoxydibenzyldicarbonsäure durch Auskrystallisiren im Vacuum als gelben, an den Wänden der Krystallisirschale haftenden Krusten. Das Filtrat von der Säure, das noch sehr viel Jodwasserstoffsäure enthielt, ergab, nachdem dasselbe mit schwefeliger Säure versetzt worden war, um zu verhindern, dass Jod in die ätherische Lösung gehe, beim Ausschütteln mit Äther, nach dem Abdestilliren des letzteren eine Schmiere, die wohl theilweise Reactionen der reinen Säure zeigte, jedoch weder krystallisirte noch zu reinigen war.

Die Säure bildet einen gelben krystallinischen Körper, der sich jedoch an der Luft durch Oxydation grünlich färbte. Er schmilzt noch nicht bei 300°, wird jedoch schon früher schwarz.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 12, S. 66.

Digitized by Google

Die Substanz löste sich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform leicht, in Petroleumäther schwerer. Ihre wässerige Lösung färbt sich beim Erhitzen an der Luft grün. Noch unbeständiger sind alkalische Lösungen der Säure, womit sich auch die Schwierigkeit erklärt, reine Salze derselben zu erhalten. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung.

Die Analyse ergab:

I. 0·2257 *g* Substanz lieferten 0·4785 *g* Kohlensäure.[1]
II. 0·2035 *g* Substanz lieferten 0·4301 *g* Kohlensäure und 0·0735 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8$
	I	II	
C.....	57·82	57·64	57·48
H	—	4·01	4·19

Die Tetraoxydibenzyldicarbonsäure zeigt nachstehend beschriebene, charakteristische, hochempfindliche Farbenreactionen, die zum Theil viel Ähnlichkeit mit jenen haben, die Goldschmiedt und Egger an dem Tetraoxydiphtalyl beobachtet haben.

Eisenchlorid. Fin Tropfen einer ganz verdünnten Lösung desselben bewirkt eine kornblumenblaue Färbung. Auf Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat geht die Färbung in eine schmutziggrüne über und verblasst allmälig.

Ammoniak. Die Säure färbt sich in wässeriger Lösung smaragdgrün. Beim Schütteln an der Luft nimmt die Lösung eine tief indigoblaue Farbe an. Absättigen des Ammoniaks mit Salzsäure bewirkt prachtvolle Violettfärbung.

Ätzalkalien und Alkalicarbonate zeigen dasselbe Verhalten.

Concentrirte Schwefelsäure. Die Säure löst sich darin mit schön goldgelber Farbe auf. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur Salpetersäure, so geht die Farbe zuerst in Violett, dann in Roth über.

---

[1] Die Wasserbestimmung ging verloren.

Digitized by Google

Barytsalz. 0·200 *g* der Säure wurden im Kohlensäurestrome in Wasser gelöst. Zur erhaltenen Lösung wurde nun rasch bei möglichster Vermeidung des Luftzutrittes eine überschüssige Menge Baryumcarbonat hinzugefügt. Nachdem die Kohlensäureentwicklung vorüber war, wurde noch einige Zeit gekocht, um das allenfalls durch die Mitwirkung der Kohlensäure in Lösung befindliche Baryumcarbonat zu fällen. Hierauf wurde rasch abfiltrirt und die Lösung im Vacuum verdunsten gelassen.

Aus derselben schied sich das Barytsalz krystallinisch ab.

Die grünlichgelbe Färbung desselben, sowie der bei der Analyse zu gering gefundene Baryumgehalt, deuten auf eine stattgefundene Oxydation hin.

0·1546 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 130° im Vacuum 0·0062 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

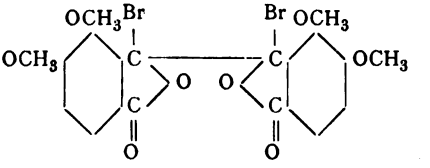
	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8Ba+H_2O$
H_2O	4·01	3·84

0·1484 *g* der bei 130° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·0726 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8Ba$
28·72	29·21

Tetramethoxyldiphtalyldibromid.



Die Einwirkung von Brom auf Diphtalyl wurde zuerst von Ador[1] studirt. Er erhielt bei der Einwirkung desselben in der Wärme ein Monosubstitutionsproduct.

[1] Liebig's Annalen, 164, 230.

Digitized by Google

Graebe und Schmalzigaug[1] gelang es, bei der Behandlung des Diphtalyls mit Brom in der Kälte ein Additionsproduct, das Diphtalyldibromid darzustellen.

Bei dem Versuche, auf dieselbe Weise aus dem Tetramethoxyldiphtalyl ein analoges Bromadditionsproduct darzustellen, konnte ich Bromwasserstoffentwicklung beobachten, und das erhaltene Reactionsproduct war nicht einheitlich. Beim Extrahiren desselben mit Alkohol blieb ziemlich viel unverändertes Tetramethoxyldiphtalyl zurück. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Fractionen konnte ich im Wesentlichen in zwei Gruppen theilen. Bromhaltige Fractionen mit Schmelzlinien von 185—240° und bromfreie Fractionen mit Schmelzlinien von 85—125°. Es gelang mir jedoch nicht, eine entsprechende Menge eines reinen Körpers zu erhalten. Zum Ziele gelangte ich, als ich das Brom nicht direct mit dem Tetramethoxyldiphtalyl, sondern auf den in Chloroform suspendirten Körper einwirken liess.

3 *g* Tetramethoxyldiphtalyl wurden in einer Schale mit Chloroform verrieben, um dasselbe in möglichst feiner Vertheilung zu bekommen, da sich dasselbe im trockenen Zustande nicht pulvern lässt.

Zu dieser Suspension des Tetramethoxyldiphtalyls in Chloroform wurde nun eine überschüssige Menge Brom hinzugesetzt und das Reactionsgemisch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Das Tetramethoxyldiphtalyl löste sich vollkommen auf. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Chloroforms und freiwilliges Verdunsten des Restes schied sich ein schön citronengelber Körper krystallinisch aus.

Zur Reinigung desselben von etwa unverändertem Tetramethoxyldiphtalyl wurde derselbe wiederholt mit kaltem Chloroform extrahirt, in dem sich das Bromid sehr leicht löst, während der ursprüngliche Körper darin fast unlöslich ist.

Hiebei ist jedoch zu beachten, dass man beim Abdestilliren des Chloroforms unbedingt jede Überhitzung der Wände des Kolbens über den Siedepunkt des Chloroforms vermeiden muss, was leicht eintritt, wenn die Flüssigkeit zum grössten Theile

[1] Ebendaselbst, 228, 131.

Digitized by Google

bereits abdestillirt ist. Man erhält sonst immer wieder in kaltem Chloroform unlösliche Antheile, weil das Bromid bei 100° Brom abgibt.

Das Tetramethoxyldiphtalylbromid bildet schöne, citronengelbe, seidenartige Krystallnädelchen. Der Körper beginnt, wie bereits erwähnt, bei 100° sich zu zersetzen, bei 180° färbt er sich dunkler, bei 245° tritt Erweichen ein, bei 260° ist alles zu einer dunklen Flüssigkeit geschmolzen. Über 300° findet Sublimation statt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab:

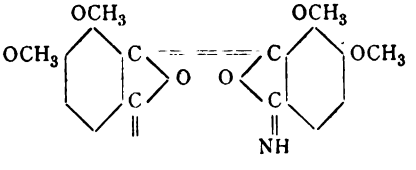
I. 0·2274 *g* Substanz lieferten 0·3670 *g* Kohlensäure und 0·0618 *g* Wasser.
II. 0·2025 *g* Substanz ergaben 0·1410 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8Br_2$
	I	II	
C	44·01	—	44·12
H	3·02	—	2·94
Br	—	29·63	29·41

Das Tetramethoxyldiphtalyldibromid ist in Chloroform, Alkohol, Benzol löslich, in Äther und Petroleumäther unlöslich. Von Natriumcarbonat wird es nicht gelöst. In Kalilauge löst es sich mit grünlicher Farbe. Die Lösung des Körpers in Chloroform zeigt schön blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit grüner Farbe auf. Die grüne Lösung erscheint im auffallenden Lichte tief roth. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur Salpetersäure, so entsteht zuerst eine lichtblaue Färbung. Dieselbe geht hierauf in Violett über und verblasst endlich.

Tetramethoxyldiphtalylimid.



Digitized by Google

Graebe und Schmalzigaug[1] beobachteten, dass beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Diphthalyllactonsäure in wässeriger Lösung sich ein stickstoffhältiger Körper abscheide. Sie erkannten denselben als ein Imid des Diphtalyls.

Graebe und Guye[2] stellten ihn später auch dar, indem sie einestheils Phtalsäureanhydrid und Phtalimidin, anderseits Phtalimid und Phtalimidin, und endlich indem sie Phtalimidin und Phtalid mit Natriumacetat erhitzten.

Das analoge Tetramethoxyldiphtalylimid erhielt ich aus der Tetramethoxyldiphtalyllactonsäure.

Bei dem Erhitzen der ammoniakalischen Lösung der Säure im offenen Gefäss konnte ich nicht die Abscheidung eines solchen Körpers wahrnehmen. Erst die Behandlung der Säure mit möglichst starkem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 100° führt zum Ziele.

Nach dem Erkalten zeigte sich die Flüssigkeit im Rohre dicht von einem citronengelben krystallinischen Körper durchsetzt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen. Er erwies sich als stickstoffhältig. Das Filtrat war gelb gefärbt und schied beim Eindampfen noch eine geringe Menge des gelben Körpers aus. Es enthielt noch Ammoniumsalz.

Zur Analyse wurde der Körper aus Chloroform umkrystallisirt. Derselbe zeigt über 200° Bräunung, bei 310° ist er ganz dunkel gefärbt, aber noch nicht geschmolzen.

I. 0·2075 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4779 *g* Kohlensäure und 0·0851 *g* Wasser.

II. 0·4040 *g* Substanz lieferten bei 20° C. und 736·1 *mm* Barometerstand 15 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_7$
	I	II	
C	62·81	—	62·64
H	4·55	—	4·46
N	—	4·10	3·65

[1] Liebig's Annalen, 228, 137.

[2] Berl. Ber., XIX, 696 *c*.

Digitized by Google

Das Tetramethoxyldiphtalylimid ist in Wasser, Alkohol Äther, Petroleumäther unlöslich, in Chloroform löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer rothgelben, rothfluorescirenden Flüssigkeit. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure geht die Farbe in ein intensives Violett über. Die Färbung bleibt auch bestehen, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt, während die Farbenerscheinungen der anderen beschriebenen Körper bei Zusatz von Wasser zu der schwefelsauren Lösung sofort verschwinden.

Digitized by Google

Über einige Derivate des Isochinolins

von

stud. chem. **Paul Fortner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Obwohl seit der Entdeckung des Isochinolins durch Hoogewerff und van Dorp[1] bereits eine ganze Reihe von Jahren verflossen ist, ist die Anzahl der bis jetzt dargestellten Derivate desselben immer noch eine verhältnissmässig geringe und für die genaue Kenntniss dieser Base noch unzureichende.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternahm ich es, in dessen Laboratorium einige neue Derivate des Isochinolins darzustellen. Insbesondere versuchte ich die Nitrirung des Isochinolins, da bisher noch keine Nitroderivate desselben bekannt sind, und es ist mir gelungen, ein solches Nitrosubstitutionsproduct mit einer Reihe von wohlcharakterisirten Salzen und Alkylhalogenadditionsproducten, sowie das entsprechende Amidosubstitutionsproduct darzustellen; daran anschliessend das Product der Einwirkung von Chlorkalk auf Isochinolin in borsaurer Lösung, eine Untersuchung, die noch nicht abgeschlossen, aber vorläufig schon mitgetheilt wird.

Nitrirung des Isochinolins.

Das Nitrirungsgemisch wurde nach der Vorschrift von Königs[2] für die Nitrirung des Chinolins gewählt.

Es wurden 10*g* Isochinolin in concentrirter Salpetersäure gelöst und ganz allmälig und unter beständigem Umschütteln

[1] Rec. Trav. chim. *4*, 125; *5*, 305.

Digitized by Google

zu einem Gemisch von 60 *g* rauchender Salpetersäure und 100 *g* englischer Schwefelsäure zugesetzt. Das ganze Reactionsgemenge wurde gelinde am Wasserbade erwärmt, und zwar so lange, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Kalilauge nur noch schwach den Isochinolingeruch zeigte. Beim Verdünnen mit Wasser muss die Lösung vollkommen klar bleiben; auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge scheidet sich dann die freie Nitrobase in anfangs röthlich-, später blassrosa- bis gelblichweiss gefärbten Flocken ab. Die überstehende Flüssigkeit zeigt eine rothe Färbung. Die Reaction am Wasserbade verläuft mässig. Hat man mit einer Probe den beschriebenen Versuch gemacht, so verfährt man mit der ganzen schwefelsauren Lösung ebenso. Man setzt das gleiche Volum Wasser zu und unter beständiger Kühlung höchst concentrirte Kalilauge. Scheidet sich infolge zu grosser Concentration schwefelsaures Kali aus, so verdünnt man wieder soweit mit Wasser, dass dasselbe eben in Lösung geht. Unterlässt man beim Zusatz von Kalilauge die Kühlung, oder setzt einen Überschuss gleich auf einmal zu, so scheidet sich die freie Nitrobase infolge zu starker Erwärmung als braune geschmolzene Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und es ist dann das Auswaschen des schwefelsauren Kali viel schwieriger. Ist endlich ein Überschuss von Kalilauge vorhanden, so scheidet sich der Nitrokörper als flockiger, voluminöser Niederschlag in der oben beschriebenen Weise aus der Lösung ab. Nach dem Absitzen desselben wurde die rothe Mutterlauge decantirt und der Niederschlag auf der Saugpumpe abgesaugt. Er wird am besten aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug bei den verschiedenen Darstellungen 66—70% der berechneten theoretischen Menge.

Der Körper ist in kochendem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser. Er krystallisirt aus kochendem Wasser beim langsamen Erkalten in fast zwei Zoll langen, haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln von schwach gelblicher Färbung, die strahlenförmig angeordnet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Unter Wasser schmilzt der Körper schon vor dem Sieden desselben.

Digitized by Google

Beim Liegen an der Luft verlieren die Krystalle nach kurzer Zeit ihren Glanz und verwittern beim Trocknen über Schwefelsäure vollständig.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0·2107 *g* Substanz lieferten 0·4773 *g* CO_2 und 0·0661 *g* H_2O entsprechend 0·1302 *g* C und 0·0073 *g* H.

II. 0·2114 *g* Substanz gaben 31 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19°5 C. und 736·9 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·0344 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6N.NO_2$
	I.	II.	
C	61·77	—	62·07
H	3·48	—	3·44
N	—	16·28	16·09

Aus dieser Analyse geht demnach hervor, dass in das Isochinolin Eine Nitrogruppe eingetreten, also ein Mononitrosubstitutionsproduct des Isochinolins entstanden ist.

Es wurde der Versuch gemacht, ob nicht durch Abänderung der oben beim Nitriren beschriebenen Bedingungen ein isomeres Nitroproduct oder etwa ein Dinitroproduct entstehen würde. Zu diesem Zwecke wurde mit berechneter Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew.=1·5) unter Kühlung hergestelltes Isochinolinnitrat mit Schwefelsäureanhydrid behandelt. Es gelang aber auch bei dieser Nitrirung nicht, ein isomeres Mono- oder ein Dinitroisochinolin zu entdecken.

Die Frage, ob die Nitrogruppe in den Pyridin- oder Benzolkern des Isochinolins eingetreten ist, wird weiter unten ihre Erledigung finden.

Die verschiedenen mit dem Körper angestellten Trockenversuche lassen mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass die Krystalle 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Die Wasserbestimmungen fallen aber etwas zu niedrig aus, weil der Körper schon bei kurzem Liegen an der Luft Wasser abgibt.

Digitized by Google

I. 0·4381 *g* Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0319 *g* Wasser.

II. 0·2124 *g* Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0180 *g* Wasser.

III. 0·2680 *g* Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0229 *g* Wasser.

IV. 0·3476 *g* Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0285 *g* Wasser,

V. 0·3270 *g* Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0·0251 *g* Wasser, bei 100° getrocknet noch 0·0030 *g* Wasser, im Ganzen 0·0281 *g*.

VI. 0·3132 *g* Substanz verloren über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet 0·0234 *g* Wasser, bei 100° getrocknet noch 0·0014 *g* Wasser, im Ganzen 0·0248 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für 1 Molekül H_2O
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
H_2O...	7·28	8·47	8·54	8·19	8·59	7·99	9·37

Mit Säuren bildet der vorliegende Körper vermöge seiner basischen Natur leicht gut krystallisirende Salze mit alkylhalogenen Additionsproducte.

Nitroisochinolinchlorhydrat. Man erhält das Chlorhydrat durch Auflösen des Nitrokörpers in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Beim Abdunsten der concentrirten Lösung über Schwefelsäure krystallisirt das Nitroisochinolinchlorhydrat in gut ausgebildeten, gelblichen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 240° C. Aus kochendem Alhohol krystallisirt die Verbindung ebenfalls in sehr schönen, glänzenden Krystallen. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

0·3335 *g* über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0·2266 *g* Chlorsilber entsprechend 0·0561 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2.HCl$
Cl	16·81	16·86

Digitized by Google

Über die Krystallform eines aus concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Präparates hatte Herr Prof. Dr. Becke die Güte, mir das Folgende mitzutheilen, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

»Krystallsystem monoklin. Elemente:

$$\beta = 90° 33'; \; a : b : c = 1 \cdot 0024 : 1 : 2 \cdot 0718.$$

Die Krystalle sind durchwegs Zwillinge nach (001) *c* und nach dieser Fläche tafelförmig; randlich treten Flächen von (110) *m*, (112) *o*, (011) *f*, untergeordnet (102) *e* auf. Die Endfläche ist meist stark convex gekrümmt und mit buckelförmigen Subindividuen besetzt, daher zur Messung nicht brauchbar. Die Zwillinge wenden durchwegs die ausspringenden Winkel der Prismenflächen nach aussen.

Die Messung der Krystalle wurde wesentlich erleichtert durch die vollkommene Spaltbarkeit nach (100). Die Spaltflächen gaben gute Signale. Eine fernere Spaltbarkeit nach (10$\bar{1}$) ist minder vollkommen.

Winkel-Tabelle.

	gemessen	berechnet	
100.001.....	—	89°27′	
100.110.....	45° 4′	—	
110.1$\bar{1}$0.....	90 10	90 8	
100.102.....	43 46	43 47	
102.001.....	45 54	45 40	Signal von 001 unvollkommen.
011·01$\bar{1}$.....	51 32	—	
011.0$\bar{1}$1.....	128 28	128 28	
100.10$\bar{1}$	25 38	25 55	Spaltflächen.
112.110.....	34 18	34 13	
100.$\overline{100}$.....	1 3	—	An der Zwillingsgrenze
110.$\overline{110}$.....	37	47	An der Zwillingsgrenze

Die tafelförmigen, auf 001 liegenden Krystalle und die Spaltplättchen nach (100) zeigen gerade Auslöschung. Letztere lassen im convergenten Licht die Axenebene in der Symmetrie-

Digitized by Google

ebene erkennen; die eine optische Axe tritt im Raume zwischen 100 und 001 unter einem scheinbaren Winkel von 21°17′ (Na-Licht) mit der Normalen von 100 aus. Sie zeigt deutliche Dispersion $\rho > v$, um die negative Mittellinie, welche einen scheinbaren Winkel von 45°44′ mit der Normalen auf 100 im Raum zwischen 100 und $00\bar{1}$ einschliesst.

Durch die Zwillingsplättchen nach (001) sieht man in der 90°-Stellung einen in der Symmetrieebene liegenden schwarzen Balken, der bei der Drehung verschwindet; im Na-Licht treten hyperbolische Interferenzcurven auf. Schleift man das eine Individuum weg, so sieht man durch 001 in der Symmetrieebene zwischen 001 und 100 den Austritt der positiven Mittellinie; zwischen 001 und $\bar{1}00$ tritt jedoch ausserhalb des Gesichtsfeldes eine Axe aus. Der Winkel der optischen Axen ist somit kleiner um die negative Mittellinie, der Charakter der Doppelbrechung negativ.

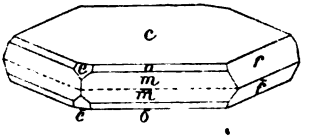


Fig. 1.

Die Doppelbrechung ist sehr energisch, denn die dünnsten durch Spalten erhaltenen Plättchen zeigen noch das Weiss höherer Ordnung.

In Plättchen nach (001) zeigt sich merklicher Pleochroismus Schwingungen in der Symmetrieebene erscheinen honiggelb, Schwingungen senkrecht dazu blassweingelb. Plättchen parallel (100) zeigen in jeder Stellung blassweingelbe Farbe, doch ist die Absorption des in der Symmetrieebene schwingenden Strahles auch hier etwas stärker«.

Nitroisochinolinplatinchlorid. Einer warmen, stark salzsauren Lösung des Chlorhydrates wurde eine warme, ebenfalls salzsaure Lösung von Platinchlorid zugesetzt. Der hiedurch entstandene Niederschlag wurde durch Erwärmen in Lösung gebracht. Beim langsamen Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung in schön ausgebildeten, prismatischen, büschelförmig angeordneten Krystallen, die intensiv gelb gefärbt sind. Die Verbindung zersetzt sich über 300° C., wesshalb sich ein genauer Schmelzpunkt nicht angeben lässt. Die Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Digitized by Google

I. 0·2776 *g* Substanz gaben 0·2934 *g* CO_2 und 0·0509 *g* H_2O entsprechend 0·0800 *g* C und 0·0056 *g* H.

II. 0·1697 *g* Substanz gaben 0·0436 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9N_6N_2O_2HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
C.....	28·82	—	28·53
H.....	2·03	—	1·85
Pt	—	25·69	25·62

Nitroisochinolindichromat. Eine warme Lösung des Nitroisochinolinchlorhydrates wurde mit Kaliumbichromat in geringem Überschuss versetzt, wobei sofort ein röthlichgelber krystallinischer Niederschlag entstand, der abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Krystalle, mikroskopische Nadeln, zersetzten sich schon bei 100°, wesshalb von einer Schmelzpunktbestimmung abgesehen werden musste.

0·2596 *g* Substanz lieferten 0·0697 *g* Chromoxyd entsprechend 0·0916 *g* CrO_3.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6N_2O_2)_2Cr_2O_7$
CrO_3	35·27	35·57

Nitroisochinolinpikrat. Eine heisse alkoholische Lösung des Nitrokörpers wurde mit einem geringen Überschuss der molekularen Menge von Pikrinsäure, gleichfalls in heisser alkoholischer Lösung zusammengebracht, wobei ein krystallinischer gelber Niederschlag entstand, der nach vollständigem Erkalten der Lösung abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten fallen die Krystalle der Pikrinsäureverbindung in schön gelbgefärbten, glänzenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 220° C. liegt.

0·1742 *g* Substanz gaben 28 cm^3 feuchten Stickstoff bei $t = 26°$ C. und 741·5 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·0303 *g* Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2.O(NO_2)_3C_6H_2$
N.....	17·37	17·41

Nitroisochinolinjodmethylat.[1] Ein Versuch, diese Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Anwendung von Druck zustande zu bringen, blieb ohne Erfolg. Infolge dessen wurde der Versuch bei erhöhter Temperatur unter Druck wiederholt.

Es wurde 1 *g* des Nitrokörpers mit einem Überschuss der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre durch 3 Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Das Reactionsproduct, ein röthlichgelber, krystallinischer Körper, wurde in Methylalkohol gelöst und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle dieser Doppelverbindung sind gut ausgebildete prismatische Körper, die roth gefärbt sind. Sie sind löslich in Äther, Alkohol und heissem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 195° C.

0·2890 *g* Substanz gaben 0·2147 *g* Jodsilber entsprechend 0·1160 *g* Jod.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2.CH_3J$
J	40·15	40·19

[1] Mit der Beendigung der vorliegenden Abhandlung beschäftigt, finde ich in einer Arbeit von H. Decker: »Über die Einwirkung von Alkalien auf die Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen« J. pr. Ch., Bd. 47, S. 40 (Jännerheft 1893) ein meines Wissens bisher noch nicht beschriebenes »Nitroisochinolinjodmethylat« erwähnt, mit welchem H. Decker einen Versuch beschreibt. Da in den mir zu Gebote stehenden Zeitschriften bis zur Zeit der Vollendung meiner Arbeit keine auf diesen Körper bezügliche Untersuchung veröffentlicht war, Decker keine Literaturangabe macht und selbst nichts über Bereitung und Eigenschaften dieses Körpers, der möglicherweise mit dem von mir erhaltenen identisch ist, mittheilt, zögere ich nicht, meine diesbezüglichen Beobachtungen zu veröffentlichen.

Digitized by Google

Nitroisochinolinbromäthylat. 1 *g* Nitroisochinolin wurde mit einem geringen Überschuss von Bromäthyl durch drei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, in Wasser, Alkohol und Äther löslich, wurde aus warmem Alkohol beim Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum in schwach gefärbten, glänzenden, centimeterlangen Nadeln erhalten, die radial angeordnet waren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 219—220° C.

0·2904 *g* Substanz lieferten 0·1925 *g* Bromsilber entsprechend 0·0819 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2 . C_2H_5Br$
Br	28·20	28·26

Nitroisochinolinbenzylchlorid. 1 *g* des Nitroproductes wurde mit einem geringen Überschuss der auf ein Molekül berechneten Menge Benzylchlorid im verschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Bei 60° trat Lösung des Gemenges ein, welches bei 80° wieder erstarrte. Die Färbung des erstarrten Gemenges war grün und schlug bei 100° deutlich in Roth um. Nach zwei Stunden wurde der Röhreninhalt entleert, in Wasser aufgelöst und durch Ausschütteln mit Äther von überschüssigem Benzylchlorid befreit. Die wässerige Lösung wurde nach dem Einengen am Wasserbade ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Es entstand ein dicker, rother Syrup, der beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem dicken Krystallbrei erstarrte, welcher abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen wurde. Die Farbe des Krystallbreies war schwach gelblich. Derselbe wurde nun in warmem Alkohol gelöst und setzte beim Abdunsten schön ausgebildete, schwach gefärbte, tafelförmige Krystalle ab.

Der Schmelzpunkt lag bei 205° C.

0·2885 *g* Substanz lieferten 0·1378 *g* Chlorsilber entsprechend 0·0341 *g* Chlor.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2O_2.C_7H_7Cl$
Cl	11·81	11·81

Oxydation des Nitroisochinolin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung.

4 *g* des Nitrokörpers wurden in 1 *l* Wasser suspendirt, mit Salzsäure neutralisirt und unter Erwärmung mit einer 4% Permanganatlösung oxydirt. Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Lösung während der ganzen Dauer der Operation möglichst neutral zu halten gesucht. Die Temperatur, bei der die Oxydation ausgeführt wurde, überstieg nicht 60°.

Nach Verbrauch von ungefähr 25 *g* Permanganat schien die Oxydation beendet, da auf weiteren Zusatz von Chamäleon keine Entfärbung mehr eintrat. Das überschüssige Chamäleon wurde durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, der letztere mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Waschflüssigkeiten mit dem Filtrate vereinigt und am Wasserbade eingeengt. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und sechsmal mit Äther ausgeschüttelt; der Äther hinterliess beim Abdunsten eine gelbe Krystallmasse, die bei 189° schmolz. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stieg der Schmelzpunkt bis 198° C.; dabei fand eine deutliche Gasentwicklung statt. Ein weiterer Versuch, den Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen zu beobachten, führte zu der Schmelztemperatur 216° C. Nun geben Aguiar, Miller[1] und Claus und May[2] als Schmelzpunkte für die von ihnen dargestellte (*v*-) Nitrophtalsäure die Temperaturen 212° (Aguiar), 218° (Miller) und 219—220° (Claus und May) an. Es liegt demnach nahe, den hier erhaltenen Körper, dessen Schmelzpunkt in der Mitte zwischen den angegebenen Temperaturen liegt und, der wohl erwartet werden kann, für (*v*-) Nitrophtalsäure zu halten.

[1] A. *208*, 240.
[2] B. XIV, 1330.

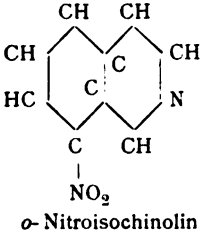
Digitized by Google

0·2149 *g* Substanz lieferten 0·3575 *g* CO_2 und 0·0481 *g* H_2O entsprechend 0·0975 *g* C und 0·00534 *g* H.

In 100 Theilen:

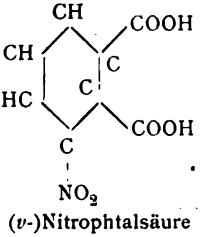
	Gefunden	Berechnet für (*v*-) Nitrophtalsäure
C.....	45·37	45·49
H.....	2·48	2·37

Es ist also unzweifelhaft, dass die vermuthete (*v*-)Nitrophtalsäure vorliegt und zu gleicher Zeit auch aufgeklärt, in welchen der beiden Kerne des Isochinolins die Nitrogruppe eingetreten ist. Wäre die Nitrogruppe in den Pyridinkern getreten, so wäre unzweifelhaft Phtalsäure entstanden. Nun erhielt man aber eine Nitrophtalsäure, demnach ist die Nitrogruppe im Benzolkern zu suchen und, weil es eine (*v*-)Nitrophtalsäure ist, entweder in der ortho(-1) oder ana(-4)-Stellung:

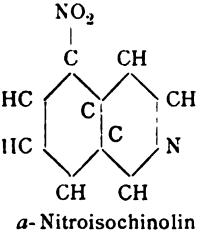


o-Nitroisochinolin

gibt

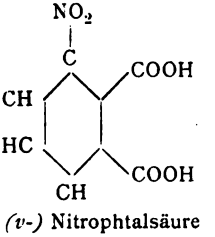


(*v*-)Nitrophtalsäure



a-Nitroisochinolin

gibt



(v-) Nitrophtalsäure

Der durch die Nitrirung des Isochinolins entstandene Körper wäre also zu bezeichnen als ein B-1(-4?)-mononitroisochinolin oder als *o*-(*a*-?)-Nitroisochinolin.

Der bei der Oxydation gebildete Braunstein wurde in Wasser suspendirt und mit schwefliger Säure in Lösung gebracht; dieselbe war vollkommen klar und farblos.

Digitized by Google

Nach den Untersuchungen von G. Goldschmiedt[1] tritt die Bildung von Phtalimid bei der Oxydation von Isochinolin in neutraler Lösung ein, bei der seiner Halogenalkyladditionsproducte entstehen substituirte Phtalimide. Das Nitrophtalimid, welches bei der Oxydation des Nitroisochinolin erwartet werden musste, konnte nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist es durch Wasser bereits verseifbar und es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob durch Änderung der Versuchsbedingungen dasselbe nicht erhalten werden könnte.

Einwirkung von Brom auf Nitroisochinolin.

Edinger und Bossung[2] haben ein Bromnitroisochinolin durch Nitrirung eines von ihnen dargestellten Bromisochinolin erhalten. Es war interessant, in Erfahrung zu bringen, ob durch Bromirung eines Nitroisochinolin das identische oder ein isomeres Bromnitroisochinolin erhalten wird.

3 *g* Nitroisochinolinchlorhydrat wurden mit einem geringen Überschuss der für ein Molekül berechneten Menge Brom zwei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Nach dieser Zeit schien der Röhreninhalt homogen und rothgelb gefärbt. Der Druck im Innern des Rohres war mässig stark. Das ganze Reactionsgemenge wurde nun durch Erwärmen mit Wasser aus dem Rohre gebracht und eine zeitlang mit Wasser erwärmt. Es schmolz dabei zu rothen Klumpen zusammen, während ein Theil in die wässerige Lösung zu gehen schien, da sich dieselbe gelb färbte und beim Erkalten weisse Flocken absetzte. Auch wurde deutlich Geruch von Brom wahrgenommen. Nach einiger Zeit wurde das warme Wasser abgegossen und das Reactionsproduct, nachdem es zwischen Filtrirpapier gut abgepresst worden war, in warmem Alkohol gelöst. Es löste sich ziemlich leicht und fiel daraus beim Erkalten in schönen gelbgefärbten Nadeln wieder aus, deren Schmelzpunkt bei 173° lag. Der Körper löst sich schwer selbst in heissem Wasser. Er sublimirt beim Erhitzen in Blättchen oder Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 173° liegt.

---

[1] M. IX, 676.

[2] J. pr. Ch. *243*, 195 ff.

Digitized by Google

0·5983 *g* Substanz lieferten 0·4376 *g* Bromsilber, entsprechend 0·1862 *g* Brom.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5N_2O_2Br$
Br	31·12	31·62

Das Entstehen des freien Bromnitrokörpers statt der erwarteten chlorwasserstoffsauren oder bromwasserstoffsauren Verbindung wird erklärlich, wenn man in Erwägung zieht, dass der basische Charakter der Verbindung durch den Eintritt einer zweiten negativen Gruppe bereits in dem Grade beeinträchtigt ist, dass eine bromwasserstoffsaure Verbindung entweder gar nicht mehr entstehen kann, oder dass dieselbe schon beim Erwärmen mit Wasser wieder in ihre Componenten gespalten wird.

Nach den angegebenen, mit den von Edinger und Bossung in Erfahrung gebrachten vollständig übereinstimmenden Eigenschaften scheint es sichergestellt, dass das entstandene Bromnitroproduct mit jenem identisch ist, welches die beiden Herren auf umgekehrtem Wege erhalten haben. Es kann also nur bezüglich des chemischen Ortes der beiden eingetretenen Substituenten in der Richtung ein Zweifel herrschen, dass es vorläufig unbestimmt bleibt, ob das Bromatom in α-, β- oder γ-Stellung befindlich ist. Die beiden Verfasser erhielten nämlich bei der Oxydation des Monobromisochinolins eine Monobrompyridindicarbonsäure. Das Bromatom ist also in den Pyridinkern eingetreten. Der Stellung der Nitrogruppe thun übrigens Edinger und Bossung gar keine Erwähnung.

In dem vom Bromnitrokörper abgegossenen Wasser, welches saure Reaction zeigte, fiel beim Erkalten ein Körper vom Schmelzpunkt 129° C. Nach längerem Stehen setzte sich ein Körper von gelber Färbung ab, dessen Schmelzpunkt bei 133° C. lag. Die Mengen dieser beiden Körper waren so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Das Filtrat von diesen beiden Körpern setzte auf Zusatz von Kalilauge rosagefärbte Flocken ab, die abfiltrirt wurden und einen Schmelzpunkt bei 105° C. zeigten. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser setzte er sich in haarfeinen

Digitized by Google

schwachgefärbten, langen Nadeln ab und schmolz bei 107°. Dieser Körper ist jedenfalls unverändertes Nitroproduct.

Reduction des Nitroisochinolins.

Es wurde eine Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure, sowie eine mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung versucht. Besser gelang die Reduction mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung.

Es wurden 22 *g* Zinnchlorür, dessen Wirkungswerth durch Titerstellung zu 61% festgestellt worden war, mit einem Überschuss der zur Lösung nothwendigen Menge concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt und in diese Lösung 5 *g* Nitroisochinolin eingetragen. Das ganze Gemenge wurde durch zwei Stunden unter beständigem Umschütteln am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit zeigte eine kleine Probe des Reactionsgemenges nur noch geringes Reductionsvermögen beim Versetzen mit Quecksilberchlorür. Nach dem Erkalten fiel das Zinndoppelsalz der entstandenen Verbindung in gelben Krystallen aus, die auf der Pumpe abgesaugt wurden. Zinndoppelsalz und Mutterlauge wurden nun getrennt behandelt.

1. Das Zinndoppelsalz wurde in warmem Wasser gelöst und mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Dabei schied sich unter starker Erwärmung, die durch Kühlen unter der Wasserleitung gemässigt wurde, ein grau gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der sich allmälig zusammenballte und nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf der Pumpe abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Das braungefärbte Filtrat wurde wiederholt mit Äther extrahirt, welcher beim Abdunsten eine violett gefärbte Krystallmasse hinterliess. Die graue Krystallmasse am Filter wurde in Äther gelöst, mit wenig kaltem Wasser geschüttelt, um sie von anhaftender Lauge zu befreien, und der klar abgegossene Äther gleichfalls abgedunstet. Sämmtliche ätherische Extracte zeigten tiefblaue Fluorescenz und hinterliessen beim Abdunsten zunächst ein braunes Öl, das nach einiger Zeit von selbst oder beim Reiben mit einem Glasstabe in Kurzem krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse wurde mit wenig Äther übergossen und auf einem kleinen Filter abgesaugt. Die Farbe der abgesaugten

Digitized by Google

Krystalle war eine viel hellere, wie die der aus dem abgelaufenen Äther auskrystallisirenden. Die Ersteren wurden in siedendem Petroleumäther (Fractionen von 35—60°) gelöst und fielen daraus beim Erkalten und Abdunsten in schwach gelb gefärbten, glänzenden Krystallen, die bei ungefähr 128—130° geschmolzen waren. Das aus dem abgesaugten Äther auskrystallisirende unreinere Präparat wurde aus einer kleinen Retorte durch Destillation zu reinigen gesucht. Bei diesem Versuche, der auch im luftverdünnten Raume keinen günstigen Erfolg hatte, zersetzte sich die geschmolzene Krystallmasse grösstentheils unter Schwärzung und intensiven Ammoniakgeruch.

2. Die Mutterlauge des Zinndoppelsalzes wurde am Wasserbade fast zur Trockene verdampft und über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wurde mit Kalilauge versetzt, wobei wie früher ein grau gefärbter Niederschlag sich ausschied, mit dem die oben angegebene Behandlung vorgenommen wurde.

Der Körper löst sich leicht in Äther und Alkohol, bei schwachem Erwärmen in Benzol und Chloroform, sehr schwer in siedendem Ligroin, und in siedendem Wasser unter Schmelzen. Ein Theil der Krystalle wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Er schmolz darin zunächst beim Erwärmen und löste sich schliesslich unter Zurücklassung einer dunkelgefärbten Schmiere, von welcher die siedende Lösung abfiltrirt wurde. Beim Erkalten fällt er daraus in schwach gefärbten, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 154°, also um mehr als 20° höher als der aus Petroleumäther erhaltenen Krystalle, liegt. Die Krystalle sublimiren bei langsamem Erhitzen.

Da der Körper bei der Analyse einen etwas zu geringen Kohlenstoffgehalt aufwies und zur weiteren Reinigung genügendes Material nicht zur Verfügung war, wurde hievon abgesehen und die Analyse des leichter zu reinigenden Chlorhydrates vorgenommen.

Amidoisochinolinchlorhydrat. In eine ätherische Lösung der freien Base wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der aus feinen, mikroskopischen Nadeln besteht.

Digitized by Google

Durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure und Absaugen wurde das Chlorhydrat fast farblos erhalten. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht angegeben werden, da sich das Präparat bei 200° unter Zersetzung schwärzt.

0·1746 *g* Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0·2294 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0567 *g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6N_2.2HCl$
Cl	32·50	32·71

Der Körper enthält kein Krystallwasser. Da er ein tertiäres und ein primäres N-Atom enthält, bindet er zwei Moleküle Salzsäure.

Amidoisochinolinplatinchlorid. Man erhält diese Verbindung entweder durch Versetzen einer salzsauren Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid und Abdunsten über Schwefelsäure im Vacuum, oder indem man eine concentrirte salzsaure Lösung des Chlorhydrates mit Alkohol versetzt und dann Platinchlorid zusetzt, wodurch sofort ein feiner, gelber, krystallinischer Niederschlag entsteht; sowohl das erstere, wie das letztere Präparat geben keine deutlichen Schmelzpunkte, da sie sich gegen 300° zu bräunen beginnen.

0·1637 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0451 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2.2HCl.PtCl_4$	Berechnet für $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4$
Pt...	27·55	35·08	27·83

Das Amidoisochinolin bildet demnach ein Platindoppelsalz von analoger Zusammensetzung wie die Amidochinoline.

Pikrinsäureverbindung. Man erhält dieses Salz durch Versetzen einer Lösung des Chlorhydrates mit pikrinsaurem Ammoniak als feinen, gelben Niederschlag. Die Krystalle zersetzen sich schon über 200°.

Ich werde die ausführliche Untersuchung des Amidoisochinolins fortsetzen.

Digitized by Google

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isochinolin in borsaurer Lösung.

Die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin ist von Erlenmeyer und Rosenheck,[1] und von Einhorn und Lauch[2] in eingehender Weise studirt worden.

Als Endproduct der oxydirenden Wirkung des Chlorkalks trat in jedem Falle das Carbostyril des Chinolins auf. Wurde Chinolin mit Chlorkalklösung gekocht, so entstand glatt Carbostyril, in borsaurer Lösung dagegen entstand intermediär ein Körper *n*-Chlor-*ps*-Carbostyril, der beim Kochen mit Alkalien und nachherigem Fällen mit Kohlensäure in Carbostyril überging. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isochinolin ein Isocarbostyril als Endproduct liefern würde. Obwohl im Verlaufe dieser Untersuchung ein solcher Körper synthetisch aus β-Naphtochinon von Bamberger und Kitschelt[3] und von Zinke[4] fast gleichzeitig erhalten wurde und seine Darstellung auf dem angedeuteten Wege daher, wenn sie zu demselben Resultate geführt hätte, gewissermassen an Interesse eingebüsst hätte, schien es doch der Mühe werth, die einmal begonnenen Untersuchungen, die, wie vorgreifend mitgetheilt werden soll, vorläufig zu einem etwas anderen Resultate führten, fortzusetzen.

Es wurden bei diesem Versuche die Mengenverhältnisse gewählt, wie sie Einhorn und Lauch[5] angewendet haben.

25 *g* Isochinolin wurden in eine siedende Lösung von 75 *g* Borsäure in 200 *g* Wasser ganz allmälig eingetragen und die klare Lösung in 5 *l* Wasser gegossen. Dazu wurde eine Lösung von 1 *l* Chlorkalk gesetzt, die durch mehrstündiges tüchtiges Umschütteln von 200 *g* Chlorkalk mit 1000 cm^3 Wasser erhalten wurde. Die Mischung wurde gut umgerührt und dann 12 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich an den Wänden des Gefässes eine gelbbraune, verharzte Masse, am Boden ein

1 B. XVIII, 3295; XIX, 489.
2 B. XIX, 53. A. 243, 342.
3 B. XXV, 133, 888, 1138.
4 B. XXV, 399, 1168, 1493.
5 A. 243, 342.

Digitized by Google

weisser, krystallinischer Niederschlag abgesetzt, der grösstentheils aus borsaurem Kalk bestand. Zur Zerstörung überschüssigen Chlors wurde solange schweflige Säure eingeleitet, bis keine Chlorreaction mehr wahrnehmbar war. Die gesammte Reactionsflüssigkeit wurde nun portionenweise viermal tüchtig mit Äther ausgeschüttelt, der sich hiebei braun färbte. An der Trennungsschichte zwischen Äther und Wasser setzte sich die braune Schmiere ab, die abfiltrirt wurde. Die ätherischen Lösungen wurden mit Soda gewaschen, wobei sich die Sodalösung dunkelroth färbte und an den Wänden des Schütteltrichters einen rothen Niederschlag absetzte. Auch dieser wurde abfiltrirt.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb eine braune Krystallmasse, die sich schwer in kochendem Wasser und Alkohol löste und aus ersterem beim Erkalten, aus letzterem beim Abdunsten in braungefärbten, undeutlichen Krystallflittern ausfiel.

Die Reactionsflüssigkeit wurde nun noch sechsmal mit Äther extrahirt. Die ätherischen Auszüge wurden aber nicht mehr mit Sodalösung gewaschen. Ein Theil der aus kochendem Wasser umkrystallirten Substanz wurde durch Sublimation im Wasserstoffstrome zu reinigen gesucht. Bei 120—130° sublimirten schwach gelb gefärbte bis weisse Nadeln, die bei 218° geschmolzen waren.

Dieser Körper ist chlorhältig. Da bei der Sublimation zu grosse Verluste eintraten und Wasser oder Alkohol keine genügend reinen Präparate lieferten, wurden noch andere Lösungsmittel versucht, unter welchen warmer Essigäther sich am brauchbarsten erwies. Aber auch dieser lieferte kein farbloses Präparat. Der Körper löst sich leicht in Alkalien und zwar mit gelber Farbe, in Säuren mit rother Farbe; er zeigt also sowohl saure, wie basische Eigenschaften. Da er nun auch chlorhältig ist, lag die Vermuthung nahe, dass ein ähnlicher Vorgang stattgefunden habe, wie ihn Erlenmeyer und Rosenheck[1] und Einhorn und Lauch[2] am Chinolin bei der Reaction beobachtet haben, beziehungsweise dass ein dem

[1] B. XVIII, 3295.

[2] A. 243, 342.

Digitized by Google

n-Cl-*ps*-Carbostyril analoges Derivat des Isochinolins entstanden war. Die genannten Forscher erhielten das Carbostyril aus dem *n*-Cl-*ps*-Carbostyril durch Auflösen in heisser Kalilauge und nachherigem Fällen mit Kohlensäure.

Dasselbe wurde auch hier versucht. Aus der heissen alkalischen Lösung fällte Kohlensäure schwach gelb gefärbte, seidenglänzende Nädelchen, die aus kochendem Benzol umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt bei 238° C. zeigten und nunmehr ganz farblos waren.

Die Krystalle sind schwer in heissem, fast nicht in kaltem Wasser löslich und werden aus heisser, alkoholischer Lösung mit kaltem Wasser wieder ausgefällt. Auch dieser Körper ist chlorhältig.

Da er genügend rein schien, wurde er zur Analyse verwendet.

I. 0·2020*g* Substanz gaben 0·4464*g* CO_2 und 0·0635*g* H_2O entsprechend 0·1217*g* C und 0·0070*g* H.

II. 0·1580*g* Substanz gaben 0·1286*g* Chlorsilber, entsprechend 0·0318*g* Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_9H_6NOCl
	I.	II.	
C	60·24	—	60·16
H	3·49	—	3·34
Cl	—	20·13	19·77

Nach der Analyse ist der erhaltene Körper also ein Monochloroxyisochinolin.

Unter welchen Bedingungen eine Abspaltung des Cl-Atoms möglich ist und eine Substitution durch Wasserstoff eintritt, soll Gegenstand einer späteren Untersuchung werden.

Digitized by Google

Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen

von

Dr. **W. Meyerhoffer.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1893.)

Die Untersuchung der aus $CuCl_2$, KCl und H_2O aufgebauten Systeme hat zuerst dargelegt, dass die Componente eines Doppelsalzes wieder ein Doppelsalz sein kann. In dem hier mitzutheilenden Fall tritt dies Verhalten noch viel prägnanter hervor.

Cuprichlorid $CuCl_2$ bildet mit den substituirten Salmiaken schön krystallisirende und lebhaft gefärbte Doppelverbindungen Mit $N(C_2H_5)_4Cl$ [auch mit $N(CH_3)_4Cl$] tritt es zu

$CuCl_2, 2N(C_2H_5)_4Cl$ Cupribitetraäthylammoniumchlorid[1]

und

$5CuCl_2, 2N(C_2H_5)_4Cl$ Pentacupribitetraäthylammoniumchlorid[2]

zusammen, von denen das erstere gelb, das zweite tiefrubinroth (mit ockergelbem Strich) gefärbt ist.

Man erhält diese Salze — sie mögen kurzweg als Mono- und Pentasalz bezeichnet werden — das erstere durch Kry-

---

[1] Topsoë, Jahresbericht 1883, 620.

[2] Meyerhoffer, Verhandl. Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Bremen 1890, Bd. II, S. 105.

Digitized by Google

stallisation oder Eindampfung, das letztere nur durch Eindampfung der mit den berechneten Mengen beschickten wässerigen Lösung. Die Salze werden hierauf über Thonplatten im Luftbade getrocknet. Sie sind luftbeständig und werden durch Erhitzen auf 100° nicht verändert.

Beleganalysen. Zuerst wurde das Gesammtchlor nach Volhard titrimetrisch ermittelt. Hierauf H_2S eingeleitet, trocken filtrirt, aus einer Portion H_2S ausgeblasen und mit Barytwasser die freie Salzsäure titrirt.

Monosalz:

	Abgewogene Menge 0·908 *g*	Berechnet für $CuCl_2, 2N(C_2H_5)_4Cl$
Gesammtchlor	0·277 *g* = 30·5%	30·5%
Cl an Kupfer	0·139 = 15·3	15·3

Pentasalz:

	Abgewogene Menge 1·833 *g*	Berechnet für $5CuCl_2, 2N(C_2H_5)_4Cl$
Gesammtchlor	0·779 *g* = 42·5%	42·4%
Cl an Kupfer	0·648 = 35·3	35·3
Cl an Äthyl	0·132 = 7·2	7·1

Die Krystalle des Monosalzes sind von Topsoë gemessen worden; sie sind tafelförmig tetragonal und von achtseitigem Umriss. Das Pentasalz hat prismatischen Habitus und scheint monoklin (oder triklin) zu sein.

Wenden wir uns nun zu den Gleichgewichtsbedingungen beider Doppelsalze. Während bei den bisher untersuchten Beispielen eines derselben wasserhaltig war, sind hier beide anhydrisch. Der Übergang der einen in die andere Verbindung könnte hier also auf trockenem Wege vor sich gehen. Es wäre z. B. denkbar, dass das Monosalz bei höheren Temperaturen unter $N(C_2H_5)_4Cl$-Abspaltung in das Pentasalz überginge. Wiewohl solche Vorgänge auch bei festen Stoffen nicht unwahrscheinlich sind — experimentell ist ein derartiger Fall noch

Digitized by Google

nicht realisirt — so konnten hier darauf gerichtete Untersuchungen nicht angestellt werden, weil sich das Monosalz bei starker Erhitzung zersetzt. Zudem dauern solche Umwandlungen auf trockenem Wege sehr lange, was z. B. bei der Untersuchung der eventuellen analogen Umwandlung des Pentasalzes bei sehr tiefen Temperaturen störend in den Weg treten würde.

Es ist daher nothwendig, die Gleichgewichtsbedingungen in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. Wassers zu studiren, welches die Umsetzungen erleichtert. Wir werden daher gesättigte Lösungen mit gewissen Bodenkörpern[1] erhalten.

Da nun verschiedene Bodenkörper auch verschiedene darüberstehende Lösungen verlangen, so können wir die Frage nach den Gleichgewichtsbedingungen auch so formuliren: »Wie viele gesättigte Lösungen sind von den in Betracht kommenden Salzen möglich?«

Die Zahl ist von der Temperatur abhängig und wir wollen zunächst jene Temperaturen bestimmen, bei welchen Änderungen dieser Zahl eintreten.

1. Da das Monosalz schon bei niederen Temperaturen rein (ohne Beimengung einer Componente) aus einer Lösung gleicher Zusammensetzung krystallisirt, so müssen neben seiner gesättigten Lösung noch zwei andere möglich sein, nämlich (Doppelsalz + je einer Componente). Diese beiden Componenten sind bis 15°5 $N(C_2H_5)_4Cl$ — welches der Kürze halber Äthylsalmiak genannt werden soll — und Cuprichloridbihydrat. Von den drei betreffenden kryohydratischen Punkten[2] bis 15°5 existiren also drei verschiedene gesättigte Lösungen, nämlich

I Monosalz + Äthylsalmiak,
II Monosalz,
III Monosalz + Cuprichloridbihydrat.

2. Oberhalb 15°5 ist das System III (auch im festen Zustande) nicht mehr existenzfähig. Unter Wasserabspaltung findet

[1] Kürzerer Ausdruck für: »Körper, welche sich am Boden der gesättigten Lösung befinden«.

[2] Es wäre denkbar, dass eines oder mehrere dieser drei Salze bei tieferen Temperaturen Krystallwasser aufnimmt. Dadurch wird aber die Zahl der stabilen gesättigten Lösungen nicht vermehrt.

Digitized by Google

Bildung des Pentasalzes statt. Bei dieser Temperatur (und einem zugehörigen ganz bestimmten, aber nicht ermittelten Dampfdrucke) tritt also ein Quintupelpunkt auf mit den fünf Phasen Monosalz, Cuprichloridbihydrat, Pentasalz, Lösung und Dampf. Anstatt der nicht mehr existenzfähigen Lösung III treten jetzt zwei neue auf, so dass nun vier Lösungen bestehen, nämlich

I Monosalz + Äthylsalmiak,
II Monosalz,
III Monosalz + Pentasalz,
IV Pentasalz + Cuprichloridbihydrat.

3. Man kann diese vier Curven bis gegen 31°9 verfolgen, von da ab wird noch die Lösung des Pentasalzes für sich möglich. Wir haben also nunmehr

I Monosalz + Äthylsalmiak,
II Monosalz,
III Monosalz + Pentasalz.
IV Pentasalz,
V Pentasalz + Cuprichloridbihydrat.

4. Wie weit sich die Existenz dieser fünf Lösungen nach oben hin erstreckt, ist nicht genau bestimmt worden. Es wäre anzunehmen, dass eine hochgelegene, 31°9 correspondirende Temperatur existirt, bei der Monosalz für sich nicht mehr bestehen kann. Von da an würde dessen gesättigte Lösung das Pentasalz absetzen, und wir hätten wie früher zwischen 15°5 bis 31°9 vier gesättigte Lösungen, und zwar

I Monosalz + Äthylsalmiak,
II Monosalz + Pentasalz,
III Pentasalz,
IV Pentasalz + Cuprichlorid.[1]

Die untere Grenztemperatur dieses Systems — nennen wir sie $X°$ — kann desshalb nicht festgestellt werden, weil die Lösungen gegen 160° ein Gas (wohl HCl) zu entwickeln beginnen, welches bald die zugeschmolzenen Röhrchen zum Explodiren bringt.

---

[1] Nicht Cuprichloridbihydrat, weil dasselbe inzwischen das Krystallwasser verloren hat, ein Vorgang, der, wie ich glaube, gegen 150° eintritt.

Digitized by Google

5. Noch weniger möglich ist es anzugeben, wann die Grenze dieser vier Lösungen erreicht ist. Nennen wir diese Temperatur $Y°$, so kann man nur sagen, dass falls $Y°$ wieder ohne Zersetzung des Systems erreichbar wäre — was ja in analogen Fällen gewiss eintreten kann — von da ab nur noch drei Lösungen existenzfähig wären, nämlich

I Pentasalz + Äthylsalmiak,

II Pentasalz,

III Pentasalz + Cuprichlorid.

Bei $Y°$ wäre wieder ein Quintupelpunkt mit den Phasen: Monosalz, Pentasalz, Äthylsalmiak, Lösung und Dampf.

Diese drei Lösungen wären dann bis zur kritischen Temperatur des Wassers verfolgbar, falls nicht (wie hier schon früher) Zersetzung der Systeme aufträte.

Man erhält einen übersichtlichen Blick auf die Gruppen der Lösungen durch die graphische Darstellung der Löslichkeiten. Die zahlreichen und zeitraubenden Löslichkeitsbestimmungen habe ich nicht angestellt; gleichwohl vermag man mit Hilfe des von mir schon früher angegebenen Diagramms ein Bild des Complexes von Gleichgewichten erhalten. Hierzu tragen wir als Abscisse die Temperatur, als Ordinate jedoch das Verhältniss

$$\frac{CuCl_2}{N(C_2H_5)_4Cl} = \frac{Cu}{N}$$

auf, welches in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung besteht. Dann erscheinen die Löslichkeitscurven reiner Doppelsalze offenbar als gerade Linien. Die Lage der anderen Curven lässt sich nur angenähert angeben, was aber unsere Discussion nicht beeinträchtigen wird.

1. In beiliegender Tafel beginnen die drei Curven der ersten Gruppe bei 0°[1]. In der unteren (Monosalz + Äthylsalmiak) ist

[1] Unterhalb 0° gehen die Curven entweder bis zu ihren kryohydratischen Punkten, oder die Monosalzkurve stösst früher mit einer der beiden zusammen. Im letzteren Falle wären von da ab nur zwei Lösungen existenzfähig, nämlich (M + Äthylsalmiak) und ($M + CuCl_2, 2H_2O$). Schliesslich könnten sich auch diese beiden Curven schneiden, es gäbe dann bloss eine einzige Lösung (Äthylsalmiak + $CuCl_2, 2H_2O$), die in ihrem kryohydratischen Punkte aufhört.

Digitized by Google

$\frac{Cu}{N} < \frac{1}{2}$ und nimmt nach den bisherigen Erfahrungen mit steigender Temperatur ab. In der Lösung des Monosalzes ist dieses Verhältniss $= \frac{1}{2}$, in der oberen Curve (Monosalz + Cuprichloridbihydrat) $> \frac{1}{2}$. Bei Entziehung des Wassers, etwa durch Stehenlassen über Schwefelsäure, setzen alle drei Lösungen die Bodenkörper bis zur vollständigen Eintrocknung ab. Die Existenz dieser drei Curven erstreckt sich bis 15°5. Diese Temperatur wurde in schon beschriebener Weise mittelst eines Thermometers festgestellt.[1]

2. Die zweite Gruppe von vier Lösungen erstreckt sich von 15°5 bis 31°9. Letztere Temperatur war diejenige, bei welcher Pentasalz mit etwas Wasser angerührt, gerade grüne Krystalle von $CuCl_2, 2H_2O$ absetzte. Da mehrere Versuche immer dasselbe Resultat ergaben, halte ich diese Temperatur für die richtige. Im System (Monosalz + Pentasalz) muss das Verhältniss $\frac{Cu}{N}$ bei steigender Temperatur abnehmen, weil dasselbe später (bei $X°$) die Monosalzcurve treffen muss. Es ist also hier immer $\frac{5}{2} > \frac{Cu}{N} > \frac{1}{2}$.

Die Curve (Pentasalz + Cuprichloridbihydrat) verläuft bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Pentasalzcurve bei 31°9 und es ist auch hier $\frac{5}{2} > \frac{Cu}{N} > \frac{1}{2}$ $\left(\text{bei } 31°9\ \frac{Cu}{N} = \frac{5}{2}\right)$. Während die anderen drei Systeme beim Stehenlassen über Schwefelsäure (zwischen 15°5—31°9) wieder ihre Bodenkörper bis zur vollständigen Eintrocknung absetzen, verhält sich dieses System $(P + CuCl_2, 2H_2O$ verschieden. Beim Einengen wird nämlich zuerst Pentasalz abgeschieden und Cuprichloridbihydrat verzehrt, hierauf wird eine zeitlang bloss Pentasalz, schliesslich

[1] Meyerhoffer, Zeitschrift physikal. Chemie, V, 98, 1890. Diese Methode scheint hier nicht besonders exact zu sein, so dass ich für die absolute Richtigkeit dieses Temperaturwerthes nicht einstehen kann.

Digitized by Google

Pentasalz + Monosalz auskrystallisiren.[1] Vier Lösungen bei zwei Doppelsalzen sind schon früher bei den aus $CuCl_2$, KCl, H_2O gebildeten Systemen zwischen 72° und 92° realisirt worden.

3. Die von 31°9 an beginnenden fünf Curven können, wie erörtert, nicht bis zu ihrem Endpunkte $X°$ untersucht werden. Sie lassen den vollständigen Parallelismus im Verhalten beider Doppelsalze klar zu Tage treten. Beide können sowohl für sich, als auch in Gegenwart jeder ihrer Componenten gesättigte Lösungen bilden. Das gäbe ihrer sechs, wenn nicht eine mit der anderen zusammenfiele, nämlich (Monosalz + Pentasalz). Hier ist es also vollständig willkürlich, was wir als Doppelsalz und was wir als Componente auffassen.

Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen lässt sich aus dem Diagramm leicht ersehen.

$$\text{I } (M + \text{Äthylsalmiak}) : \frac{Cu}{N} < \frac{1}{2},$$

$$\text{II } (\text{Monosalz}) : \frac{Cu}{N} = \frac{1}{2},$$

$$\text{III } (M+P) : \frac{5}{2} < \frac{Cu}{N} < \frac{1}{2},$$

$$\text{IV } (\text{Pentasalz}) : \frac{Cu}{N} = \frac{5}{2},$$

$$\text{V } (P + CuCl_2, 2H_2O) : \frac{Cu}{N} > \frac{5}{2}.$$

Bei Einengung setzen sämmtliche fünf Systeme die Bodenkörper ab. Auch aus System III (M + P) krystallisiren beide Doppelsalze heraus, und zwar wie leicht ersichtlich, in der Nähe von 31°9 mehr Monosalz, bei hohen Temperaturen mehr Pentasalz. Bei der Temperatur, zu der die Zusammensetzung $\frac{Cu}{N} = \frac{3}{2}$ gehört, muss bei Einengung je ein Molekül der beiden Doppelsalze gleichzeitig aus der Lösung treten.

Die in unserem Falle nicht existirenden Gruppen 4 und 5, welche vier, respective drei Lösungen zählen, will ich nicht

---

[1] Über diese Erscheinung vergl. man Meyerhoffer, Zeitschrift physikal. Chemie, IX, 643, 1892, und Schreinemakers, Zeitschrift physikal. Chemie, X, 474; XI, 83.

Digitized by Google

weiter besprechen. Im Curvenbild erscheinen sie schraffirt gezeichnet. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen ergibt sich nach dem Vorangegangenen von selbst. Ich will noch erwähnen, dass die gesättigte Lösung des Monosalzes, die sich gegen 160° zu zersetzen beginnt, selbst bei 190° noch kein Pentasalz abscheidet.

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, dass die Componente eines Doppelsalzes ein relativer Begriff ist. Die Componenten variiren mit der Temperatur, die des Monosalzes z. B. sind bei niederen Temperaturen Äthylsalmiak und Cuprichlorid (respective dessen Hydrat), bei höheren Äthylsalmiak und Pentasalz. Von einer Componente des festen Doppelsalzes zu sprechen, sind wir überhaupt nicht berechtigt. Hier ist, wie in so vielen anderen Fällen, das Verhalten bei Anwesenheit von Wasser für Eintheilung und Nomenclatur massgebend geworden.

Im Curvenbilde ist ein Punkt vorhanden, der noch einer kurzen Besprechung bedarf. Es ist der Punkt 31°9. In einer früheren Arbeit[1] habe ich einen analogen Punkt als Quadrupelpunkt bezeichnet. Nachträglich aber habe ich mich überzeugt, dass solche Punkte nicht zur Classe der multipeln Punkte gehören. Sie bilden eine eigene Species und treten dort auf, wo Systeme verschiedener Stoff- und Phasenzahl einander kreuzen.

In unserem Punkte beginnt die Löslichkeitscurve des reinen Pentasalzes. Dieses System besteht aus zwei Stoffen, nämlich Pentasalz und Wasser, was mit der Zahl von drei Phasen im Einklang steht. Die andere Curve, die in diesem Punkte eintrifft (M+P), stellt ein System von drei Stoffen [$CuCl_2$, $N(C_2H_5)_4Cl$, H_2O] mit vier Phasen dar. Die Eigenthümlichkeit dieses Punktes besteht darin, dass bei ihm ein System mit niedrigerer Phasenzahl anfängt — oder aufhört. Mit Rücksicht darauf könnte man daher solche Punkte als Systempunkte

[1] Zeitschrift physikal. Chemie, V, 125, 1890.

Digitized by Google

bezeichnen. Es sei noch bemerkt, dass sie singuläre Punkte sind, dass also zu ihren Temperaturen auch ganz bestimmte Dampfdrucke gehören. In unserem Diagramm wäre X° ebenfalls ein Systempunkt, da dort die Grenze des Systemes [$CuCl_2$, $2N(C_2H_5)_4Cl$; H_2O] liegt. Überhaupt ist ein solcher bei jedem Doppelsalz vorhanden; das Umwandlungsintervall desselben wird von einem Quintupelpunkt und einem Systempunkt begrenzt.

In einer bald mitzutheilenden Arbeit werde ich zeigen, dass solche Systempunkte mehrfach bei den Gleichgewichten auftreten, welche reciproke Salzpaare (z. B. KCl+NaBr und KBr+NaCl) mit Wasser bilden. Überhaupt sind umsomehr Systempunkte zu erwarten, je grösser die Zahl der zu einem Gleichgewicht zusammentretenden Stoffe ist.

Rüdorff[1] hat sich bereits im Jahre 1873 die Frage vorgelegt, wie viele gesättigte Lösungen von zwei gleichjonigen Salzen (also mit gleicher Säure oder gleicher Basis) bei einer Temperatur möglich sind. Da er auf die Bildung von Doppelsalzen keine Rücksicht nahm, ist er nicht im Stande gewesen, die Frage ausreichend zu beantworten.

Schliessen wir diejenigen Salze aus, welche Isomorphismus oder Mischkrystallisation aufweisen, so erlauben die bisherigen Untersuchungen folgende Regel aufzustellen.

Existiren von zwei gleichjonigen Salzen bei einer Temperatur n Doppelsalze, so bilden dieselben nebst ihren Componenten bei dieser Temperatur mindestens $(n+1)$ und höchstens $(2n+1)$ gesättigte und stabile Lösungen von verschiedener Zusammensetzung.

Überzeugen wir uns zunächst, dass diese Regel allen bekannten Fällen entspricht.

Existirt bloss ein Doppelsalz, so können drei Lösungen bestehen, innerhalb des Umwandlungsintervalls aber bloss zwei.

[1] Pogg. Ann., 148, 456 und 555; 1873.

Digitized by Google

Sind zwei Doppelsalze existenzfähig, so existiren fünf gesättigte Lösungen in unserem Falle oberhalb 31°9, vier zwischen 15°5 und 31°9, ferner bei den Cuprikaliumchloriden zwischen 72° und 92°. Die Minimalzahl von drei Lösungen tritt bei letzteren Salzen zwischen 56° und 72° auf. Bei vier Lösungen ist nur eines, bei drei Lösungen sind beide Doppelsalze im Umwandlungsintervall.

Haben wir demnach ein Doppelsalzsystem

$$a, D_1, D_2, \ldots D_{n-1}, D_n, b,$$

wobei a und b die beiden Einzelsalze, die Mittelglieder aber Doppelsalze, nach ihrem Gehalt an a und b geordnet, bedeuten, derart dass Doppelsalz D_1 am meisten Salz a, und Doppelsalz D_n am meisten Salz b enthält (wobei es gleichgiltig ist, ob die Doppelsalze Krystallwasser enthalten oder nicht), so müssen im stabilen Zustande existenzfähig sein die Lösungen von

$$(a+D_1), (D_1+D_2) \ldots (D_{n-1}+D_n), (D_n+b).$$

Ferner können existiren die Lösungen von

$$(D_1), (D_2), \ldots (D_{n-1}), (D_n).$$

Das gibt, wie ersichtlich, bei n Doppelsalzen $(n+1)$ Lösungen mit je zwei Bodenkörpern und dazu bedingungsweise n Lösungen mit je einem Doppelsalz am Boden, ganz unserer Regel entsprechend. Drei Bodenkörper können (ausgenommen in den Quintupelpunkten) nicht gleichzeitig auftreten. Dies würde der Phasenregel widersprechen.

Sind also bei n Doppelsalzen weniger als $(2n+1)$ Lösungen vorhanden, so wird eine dem Minus gleiche Zahl von Doppelsalzen im Umwandlungsintervall sein. Bei Existenz von bloss $(n+1)$ Lösungen sind sämmtliche n Doppelsalze in demselben befindlich. Dies gilt z. B. von $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl$ (I) und $CuCl_2$, KCl (II) innerhalb 56° bis 72°. Daselbst sind nur möglich die Lösungen

$$\begin{aligned} &I + KCl, \\ &I + II, \\ &II + CuCl_2, 2H_2O. \end{aligned}$$

Digitized by Google

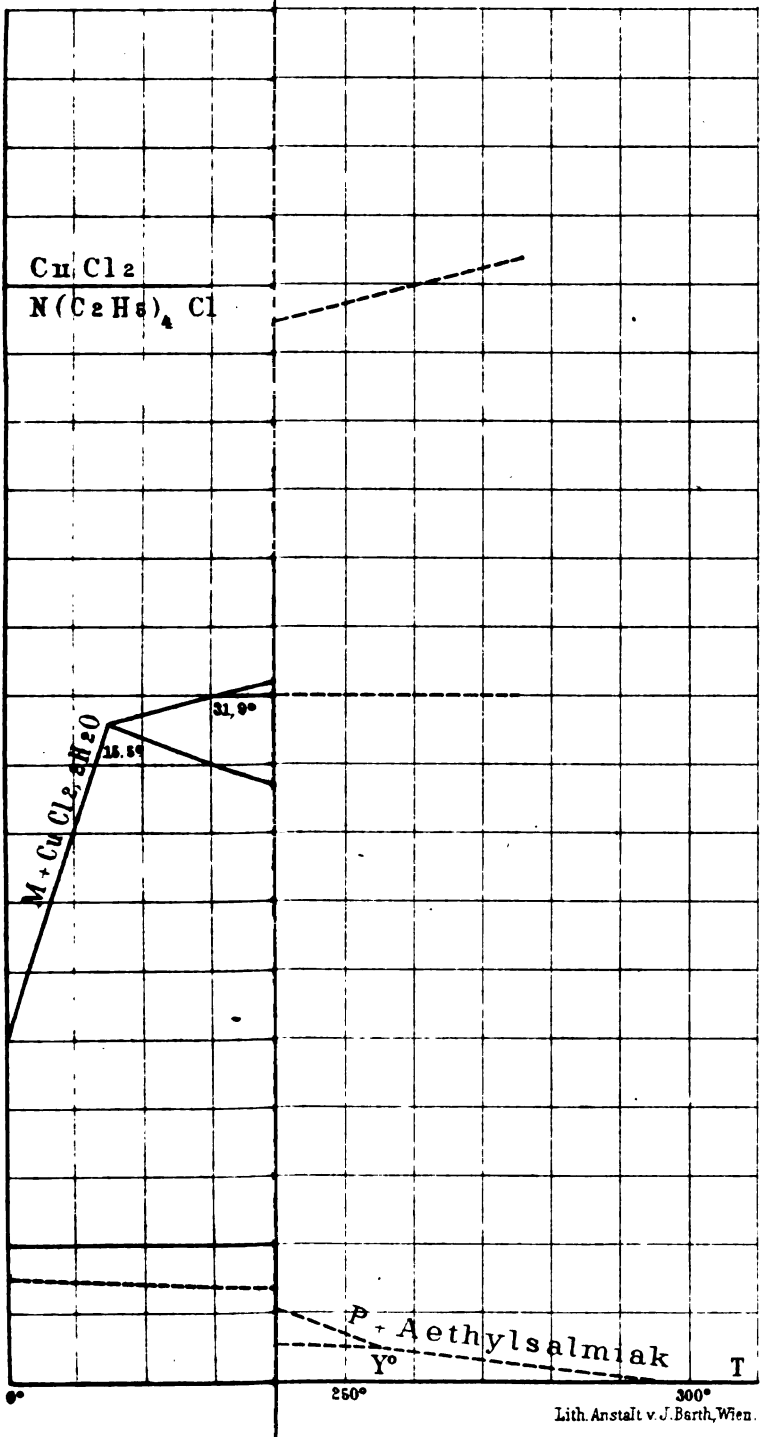
Unsere Regel verlangt noch einige Bemerkungen. Wenn in derselben von der Existenz von n Doppelsalzen bei einer Temperatur gesprochen wurde, so ist dies so zu verstehen, dass die Doppelsalze bei Gegenwart von Wasser existiren, also mit einer auch nur geringen Menge desselben eine flüssige Phase bilden. Ist das Doppelsalz vollständig unlöslich, oder absorbirt es das Wasser unter Bildung einer neuen festen Verbindung, so kann die Regel keine Anwendung finden. Dies ist z. B. bei den Cuprikaliumchloriden unterhalb 56° der Fall. Da bestehen nur zwei gesättigte Lösungen, weil eines der Doppelsalze, das $CuCl_2$, KCl wohl im festen Zustande existirt, aber durch Zusatz von Wasser zu der festen Mischung ($CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl$ + + $CuCl_2$, $2H_2O$ + restlichem $CuCl_2$, KCl) gesteht.

Zweitens ist zu beachten, dass unter gewissen Umständen noch andere Systeme, als die obigen, mit einer flüssigen Phase aus zwei Salzen und Wasser gebildet, auftreten können. Befinden wir uns nämlich unterhalb 0°, so sind neue Systeme existenzfähig, bei denen Eis als Bodenkörper auftritt. Über die hier auftretenden interessanten Erscheinungen behalte ich mir eine eigene Mittheilung vor.

Drittens ist der Fall denkbar, dass einer der festen, als Hydrat auftretenden Stoffe eine solche Löslichkeit besitzt, dass die in ihm enthaltenen Wassermoleküle gerade zu seiner Lösung hinreichen, wie $CaCl_2$, $6H_2O$ bei 30°2. Dann sind bekanntlich unterhalb dieser Temperatur zwei verschiedene gesättigte Lösungen dieses Hydrates existenzfähig. Es wäre also denkbar, dass in einem solchen Falle unsere Regel keine Anwendung fände. Hierüber aber fehlen vorläufig die Erfahrungen.

Von diesen Fällen abgesehen, liefert die Regel eine vollständige Beantwortung der von Rüdorff aufgeworfenen Frage.

Digitized by Google



Lith. Anstalt v. J. Barth, Wien.

Digitized by Google

Digitized by Google

IX. SITZUNG VOM 16. MÄRZ 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Das Präsidium der Central-Commission für wissenschaftliche Landeskunde von Deutschland übermittelt den Bericht über deren Thätigkeit in den Geschäftsjahren 1889—1891 und begleitet denselben mit einem Aufrufe zum Beitritte in den Verein für deutsche Landeskunde, mit dessen Gründung der IX. deutsche Geographentag die genannte Commission betraut hat.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Absorption und Verzweigung elektrischer Schwingungen in Drähten«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Beiträge zur Kenntniss des Vicentiner Tertiärs. I. Die Land- und Süsswasserschnecken der Vicentiner Eocänbildungen. II. Die Fauna des M. Pulli bei Valdagno«, von Dr. Paul Oppenheim in Berlin.
2. »Beiträge zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure.« (I. Mittheilung.) Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag von Herrn Anton Thun.
3. »Zur Kenntniss der Niederschlagsperioden«, vorläufige Mittheilung von Herrn Johann Unterweger in Judenburg.

Digitized by Google

Herr Prof. Guido Goldschmiedt übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Untersuchungen über Abietinsäure. I.,« von stud. chem. Heinrich Mach.
2. »Über das Urson«, von stud. chem. Wilhelm Gintl.
3. »Über das Scoparin«, I. Abhandlung, von Guido Goldschmiedt und Franz v. Hemmelmayr.

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. W. Meyerhoffer: »Über kryohydratische Quintupelpunkte«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht folgende Mittheilung: »Über die Antennen der Cyclopiden und die Auflösung der Gattung *Cyclops* in Gattungen und Untergattungen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince souverain de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule IV. Opisthobranches, par Rudolph Bergh. (Avec quatre Planches.) Monaco, 1893; 4°.

Digitized by Google

Über das Scoparin

(I. Abhandlung)

von

Guido Goldschmiedt und **Franz v. Hemmelmayr.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Das Scoparin wurde im Jahre 1851 von Stenhouse[1] in den wässerigen Auszügen von *Spartium scoparium* entdeckt, in welchen es neben Sparteïn vorkommt. Stenhouse beschreibt eine Darstellungsmethode des neuen Körpers, gibt sein Verhalten gegen Lösungsmittel an; er beobachtet ferner, dass die Verbindung durch Kochen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Alkohol, in einen »anscheinend allotropischen« Zustand übergeht, und gibt noch mehrere Reactionen an, ohne auf die Natur der dabei entstehenden Körper einzugehen.

Die Analysen, die Stenhouse ausführte, ergaben für dasselbe die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$. Er schliesst seine Mittheilung mit den Worten: »Aus der obigen Beschreibung der Eigenschaften des Scoparins geht hervor, dass es unter die sehr zahlreiche Classe von Farbstoffen gehört, welche, wenn sie überhaupt irgend einen bestimmten chemischen Charakter besitzen, nur als sehr schwache Säuren anzusehen sind.«

Ausser der Arbeit Stenhouse's findet sich in der Literatur nur eine kurze Notiz von Hlasiwetz[2] über das Scoparin, worin dieser Forscher mittheilt, dass bei der Zersetzung desselben durch schmelzendes Kali als Endproducte Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten werden.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, 78, S. 15 u. ff.

[2] Ebenda, 138, S. 190.

Digitized by Google

Hlasiwetz meint, das Scoparin gehöre in die Quercetingruppe.

Es standen uns zur Darstellung des Scoparins zunächst $1^1/_2$ *kg*[1] des Verdampfungsrückstandes des wässerigen Extractes der Pflanze zur Verfügung, aus welchem wir nach der Vorschrift von Stenhouse 30 *g* des krystallisirten Scoparins gewinnen konnten.

Später haben wir aus der Fabrik des Herrn E. Merck in Darmstadt ein als Rohscoparin bezeichnetes Präparat erhalten, welches aus grünlich-schwarzen, körnigen Massen bestand, die in nachfolgend beschriebener Weise gereinigt, 60—65% reines krystallisirtes Scoparin ergaben.

Das Merck'sche Präparat wurde, da es von Wasser schwer benetzt wird, im fein gepulverten Zustande mit Alkohol befeuchtet und dann in siedendes Wasser eingetragen; nach längerem Kochen wurde vom ungelöst Gebliebenen filtrirt.

Die Lösung, welche dunkelgelb gefärbt ist, erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichweissen Gallerte, die stellenweise noch mit dunkler gefärbten Partien durchsetzt ist. Die Gallerte wurde auf ein Leinwandfilter geworfen, die Flüssigkeit durch Auswinden entfernt, und der feuchte Filterrückstand abermals in kochendem Wasser gelöst. Es bleibt nur eine geringe Menge eines schwärzlichen Pulvers ungelöst, welches durch Filtration der noch heissen Flüssigkeit entfernt wurde; die sich nun beim Erkalten ausscheidende Gallerte ist viel homogener gefärbt, als die erste Ausscheidung.

Nach nochmaliger gleichartiger Behandlung der Gallerte erhält man eine fast weisse gelatinöse Ausscheidung, die mit kaltem Wasser gewaschen, abfiltrirt, gepresst und auf Filtrirpapier an der Luft ausgetrocknet, eine spröde, amorphe, bräunliche, grünstichige Masse darstellte, die nun im Vacuum bei 100° getrocknet wurde.

Der Rückstand von dem ersten Extracte, abermals mit Wasser erschöpfend gekocht, gab sofort beim Erkalten der

---

[1] Dieses Materiale wurde mir von meinem Freunde Herrn Dr. Oscar Bernheimer überlassen, welcher dasselbe gelegentlich der Darstellung von Sparteïn als Nebenproduct erhalten hatte. Goldschmiedt.

Digitized by Google

Lösung rein gelbe Gallerten von durchaus homogenem Aussehen, die sofort getrocknet werden konnten; der von dieser Extraction gebliebene schwarze Rückstand gab an kochendes Wasser nur noch sehr geringe Mengen ab; derselbe war in Kalilauge leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich; beim Ansäuern mit Essigsäure wird aus dieser Lösung eine schwarzbraune Gallerte abgeschieden, welche getrocknet etwa 12% des angewandten Rohmateriales ausmachte; dieselbe wurde, als unbrauchbar zur weiteren Verarbeitung, beseitigt.

Die sämmtlichen wässerigen Filtrate von den Gallerten wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und lieferten noch eine geringe Quantität Gallerte, die getrocknet und mit den übrigen gemeinsam weiter verarbeitet wurde.

Die getrockneten Massen wurden zunächst mit 96% Alkohol gekocht; es geht hiebei nur ein Theil in Lösung, während der Rest augenscheinlich in die bereits von Stenhouse beobachtete schwer lösliche Modification übergeht.

Aus der Lösung scheidet sich, nach vorangegangener Concentration, Scoparin zum Theil in kleinen, gelben Nädelchen ab, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind; ein Theil scheidet sich aber an den Gefässwänden als dunkler gefärbte, amorphe, klebrige Masse ab, die aber bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol ebenfalls zum grössten Theile rein und krystallisirt erhalten werden können.

Die durch das Kochen mit Alkohol unlöslich gewordenen Antheile wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Essigsäure als Gallerte wieder abgeschieden und nach abermaliger Krystallisation aus Alkohol ebenfalls in der beschriebenen krystallisirten Form erhalten.

Nachdem bei der Analyse der krystallisirten Substanz festgestellt worden war, dass dieselbe ungefähr 17% Krystallwasser enthalte, lag es nahe zu vermuthen, dass die Abscheidung der amorphen Massen bei Anwendung verdünnteren Alkohols zu vermeiden sein werde. In der That gelingt dies leicht bei der Krystallisation aus 70% Alkohol, welcher auch den Vortheil hat, dass die Bildung der unlöslichen Modification leicht vermieden werden kann, da die Gallerten in dem verdünnteren Alkohol viel leichter löslich sind.

Digitized by Google

Allerdings kommt schliesslich aus den letzten Mutterlaugen, welche nur mehr wenig Alkohol enthalten, das Scoparin nicht mehr krystallisirt zur Abscheidung, sondern nur im gelatinösen Zustande; es müssen daher diese letzten Ausscheidungen nochmals aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Wir hatten öfters Gelegenheit, zu beobachten, dass concentrirte Lösungen in starkem Alkohol sehr rasch zu Gallerten erstarrten; wenn man aber diese Gallerten mit etwas Wasser verrührt, so werden sie allmälig krystallinisch.

Das Präparat, welches wir auf diese Weise erhielten, besteht aus gelblichen, seidenglänzenden, verfilzten, sehr zarten Nädelchen, deren Schmelzpunkt nicht genau angegeben werden kann, weil die Substanz sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzt. Die Temperatur der Verflüssigung ist innerhalb gewisser Grenzen, wie in allen ähnlichen Fällen von der Raschheit des Erhitzens abhängig. Als niederster Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen wurde 202°, als höchster bei raschem Anwärmen 219° beobachtet; in allen Fällen findet aber schon vor dem Schmelzen Sintern der Substanz statt.

Bei der Analyse der Substanz sind wir anfangs Schwierigkeiten begegnet, und wir haben eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausführen müssen, ehe wir zu constanten Zahlen kamen.

Dieser Misserfolg dürfte durch verschiedene Umstände veranlasst worden sein.

Zunächst haben wir, im Vertrauen auf die Angabe Stenhouse's, dass die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz bei 100° keinen Gewichtsverlust erleide, unseren Körper für die Analyse nur im Vacuum getrocknet.

Thatsächlich ist diese Angabe aber nicht ganz richtig, indem im Vacuum getrocknete Substanz bei 100° noch etwa 1% an Gewicht verliert, was bei der Zusammensetzung des Körpers im Kohlenstoffgehalte schon eine Differenz von 0·5 bis 0·6% bewirkt. Ausserdem ist aber das Scoparin schwer verbrennlich und man erhält desshalb leicht zu kleine Kohlenstoffzahlen. Die nachstehend aufgeführten Analysen wurden desshalb im Bajonetterohr ausgeführt.

Digitized by Google

Bei der Analyse von bei 110° getrocknetem Scoparin erhielten wir folgende Werthe:

I. 0·2007 *g* Substanz gaben 0·4202 *g* Kohlensäure und 0·0876 *g* Wasser.
II. 0·2176 *g* Substanz gaben 0·4532 *g* Kohlensäure und 0·0948 *g* Wasser.
III. 0·2342 *g* Substanz gaben 0·4878 *g* Kohlensäure und 0·1013 *g* Wasser.
IV. 0·2211 *g* Substanz gaben 0·4613 *g* Kohlensäure und 0·0947 *g* Wasser.
V. 0·2334 *g* Substanz gaben 0·4853 *g* Kohlensäure und 0·1070 *g* Wasser.
VI. 0·2684 *g* Substanz gaben 0·5640 *g* Kohlensäure und 0·1110 *g* Wasser.
VII. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4210 *g* Kohlensäure und 0·0862 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	57·10	56·80	56·80	57·01	56·70	57·31	56·84
H	4·85	4·84	4·80	4·75	5·09	4·59	4·74

Nur im Vacuum getrocknete Substanz ergab hingegen beispielsweise nachstehende Werthe:

0·2093 *g* Substanz gaben 0·4345 *g* Kohlensäure und 0·0982 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	56·61
H	5·21

Aus dem Mittelwerthe obiger Analysen[1] leitet sich demnach die einfachste Formel C_2H_2O ab.

[1] Die Analysen beziehen sich auf Präparate aus beiden Bezugsquellen und auf verschiedene Fractionen derselben. Um die Wasserstoffzahlen genau zu erhalten, wurde das gefüllte Bajonetterohr vor der Verbrennung im Luftbade auf 110° erhitzt und gleichzeitig ein langsamer Luftstrom durchgeleitet.

Digitized by Google

	Mittel	Berechnet für C_2H_2O
C.....	56·94	57·14
H	4·81	4·76

Das Moleculargewicht des Scoparins wurde auf kryoskopischem Wege im Eykmann'schen Depressimeter bestimmt. Als Lösungsmittel diente synthetisches Phenol, und wurde die Constante 76 in Rechnung gestellt.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnetes Moleculargewicht für $C_{20}H_{20}O_{10}$
1.	13·255	0·1882	1·419	0·26	415	420
2.	13·255	0·4570	3·488	0·62	414	

Aus den mitgetheilten analytischen Belegen geht hervor, dass die Formel des Scoparins thatsächlich $C_{20}H_{20}O_{10}$ ist, demnach um CH_2 weniger enthält als die Stenhouse'sche Formel verlangt.

Im Procentgehalt unterscheiden sich die beiden in Betracht kommenden Formeln wesentlich, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich.

	$C_{20}H_{20}O_{10}$	$C_{21}H_{22}O_{10}$
C.....	57·14	58·06
H.....	4·76	5·07

Wir haben lange Anstand genommen, uns mit Rücksicht auf die von Stenhouse gefundenen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen für die nun aufgestellte Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ zu entscheiden, weil die Substanz schwer verbrennlich ist, und wir die Möglichkeit zu niedriger Kohlenstoffzahlen trotz der Übereinstimmung unserer Analysen berücksichtigen mussten; dies um so mehr, als wir selbst bei einzelnen Fractionen unseres Präparates für Kohlenstoff auch eine etwas höhere Procentzahl fanden.

Da aber die reinsten Präparate mit grösster Sorgfalt, im Bajonetterohr mit Kupferoxyd gemischt, verbrannt, die obigen

Digitized by Google

Werthe lieferten,und die nachstehend zu beschreibenden Derivate sich ebenfalls ihrer Zusammensetzung nach von dieser Formel in einfacher Weise ableiten lassen, nicht aber von der Stenhouse'schen, sind wir wohl berechtigt, diese als den wahren Ausdruck der Zusammensetzung des Scoparins anzusehen.

Wir bemerken überdies, dass Stenhouse bei seiner reinsten Substanz den niedersten Kohlenstoffgehalt fand (57·53%).

Es ist in der That nach unseren Erfahrungen nothwendig, das wiederholt aus Wasser umkrystallisirte gelatinöse Scoparin noch mehrmals aus Weingeist umzukrystallisiren, um ein absolut reines Präparat zu erhalten.

Stenhouse sagt über den Wassergehalt des krystallisirten Scoparins nichts, und scheint daher denselben übersehen zu haben.

Wie aus nachstehenden Bestimmungen hervorgeht, scheint dasselbe 5 Moleküle Krystallwasser zu enthalten.

Beim Liegen an der Luft verwittert jedoch das Präparat langsam, und gibt einen geringen Theil des Krystallwassers ab, wesshalb die Bestimmungen etwas zu kleine Procentzahlen ergaben.

Bei 100° verliert es sein Krystallwasser bis auf einen kleinen Rest, der sehr schwer bei dieser Temperatur, aber leicht schon bei 105° entweicht.

Die scharf getrocknete Substanz ist hygroskopisch.

I. 1·0915 *g* lufttrockener Substanz (nach mehrstündigem Liegen gewogen) erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·1867 *g*.

II. 0·2847 *g* lufttrockener Substanz erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·0867 *g*.

III. 0·3569 *g* (nach eintägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·0580 *g*.

IV. 0·2456 *g* erlitten bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·0408 *g*.

V. 0·4515 *g* Substanz (nach zweitägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0735 *g*.

VI. 0·3030 *g* Substanz (nach vierzehntägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0472 *g*.

Digitized by Google

VII. 0·2399 *g* Substanz (nach vierzehntägigem Liegen an der Luft gewogen) erlitten einen Gewichtsverlust von 0·0379 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
H_2O	17·10	16·86	16·26	16·69	16·28	15·57	15·80

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$	
	$+5\,H_2O$	$+4\frac{1}{2}\,H_2O$
H_2O	17·64	16·16

Im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet, verlor die Substanz V 15·60% an Gewicht.

Es wurde schliesslich zur Controle der Formel und auch zum Nachweis, dass der Gewichtsverlust durch entweichendes Wasser und nicht durch Alkohol bewirkt wird, eine Analyse der wasserhältigen Substanz ausgeführt, welche aber, wie eine gleichzeitig ausgeführte Wasserbestimmung desselben Präparates ergab, bereits durch Verwitterung etwas Krystallwasser verloren hatte, wesshalb der Kohlenstoff etwas zu hoch, der Wasserstoff etwas zu niedrig gefunden wurde.

Jedenfalls ist durch die nachstehend aufgeführte Analyse festgestellt, dass die Substanz mit Wasser und nicht mit Alkohol krystallisirt.

0·1997 *g* Substanz gaben 0·3536 *g* Kohlensäure und 0·0984 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$	
		$+4\frac{1}{2}\,H_2O$	$+5\,H_2O$
C	48·29	47·90	47·06
H	5·47	5·79	5·80

Das Scoparin ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, wir haben aber aus wässeriger Lösung die von Stenhouse beobachtete Abscheidung krystallisirter Substanz nie wahrnehmen können.

Digitized by Google

Es löst sich leichter in mässig verdünntem, als in absolutem Alkohol, es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid ruft sowohl in der alkoholischen, als auch in der wässerigen Lösung des Scoparins eine anfänglich violettbraune, bald aber dunkelbraun werdende Färbung hervor. Durch Zusatz von Natriumcarbonat geht dieselbe in Gelbbraun über, ohne dass die Abscheidung eines Niederschlages wahrnehmbar wäre.

Auch die feste Substanz erfährt durch Eisenchloridlösung dieselbe Färbung.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reducirt; letztere unter Spiegelbildung. Das Scoparin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, wird aber aus der Lösung durch Wasser nicht wieder abgeschieden.

Versuche zur Bestimmung des Sättigungsvermögens des Scoparins.

In Alkalien löst sich Scoparin mit intensiv gelber Farbe, dessgleichen, wenn auch schwieriger, in Carbonatlösungen unter Kohlensäureentwicklung; durch Säuren wird es im gelatinösen Zustande aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden.

Salze in krystallisirter Form zu isoliren, gelingt nicht; nur beim Übersättigen einer alkoholischen Lösung mit concentrirtem alkoholischem Kali scheint eine krystallisirte Verbindung ausgesalzen zu werden, die aber beim Waschen mit Alkohol in Lösung geht. Versuche, das Sättigungsvermögen des Scoparins durch Titration zu ermitteln, scheiterten an dem Umstande, dass der Farbenumschlag aller übrigen Indicatoren in Folge der starken Färbung der Scoparinlösung nicht scharf erkennbar ist,

Auch nach dem Verfahren von Fuchs[1] gelingt die Basicitätsbestimmung nicht, weil die Kaliumsulfhydratlösung durch festes Scoparin nur sehr langsam zersetzt wird.

Es wurde schliesslich in nachstehend beschriebener Weise vorgegangen.

Eine gewogene Menge Scoparin wurde in einem Kölbchen in kochendem Wasser gelöst, das Kölbchen mit einem dreifach

[1] Montashefte für Chemie, IX, S. 1132 u. ff.

Digitized by Google

durchbohrten Stopfen verschlossen; durch eine Bohrung ging ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, aufsteigendes Kugelrohr; durch eine zweite, ein bis an den Boden des Kölbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trug einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen war und unter das Niveau der Flüssigkeit tauchte.

Durch diesen Trichter liess man nun in kochendem Wasser aufgeschlemmtes kohlensaures Barium zur schwach kochenden Lösung successive hinzutreten.

Die entbundene Kohlensäure wurde durch einen langsamen Luftstrom aus dem Kölbchen durch zwei Chlorcalciumröhren in üblicher Weise in einen gewogenen Absorptionsapparat überführt; wie dies bei Kohlensäurebestimmungen üblich, wurde im Luftstrom erkalten gelassen, nochmals aufgekocht und nach dem Erkalten im Luftstrom das Absorptionsrohr abgewogen.

I. 0·4780 *g* getrocknete Substanz entwickelten 0·0278 *g* Kohlensäure.

II. 0·9048 *g* getrocknete Substanz entwickelten 0·0506 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ein ersetzbares Wasserstoffatom in $C_{20}H_{20}O_{10}$
	I	II	
Entwickelte Kohlensäure	5·82	5·59	5·24
Durch Metall ersetzbarer Wasserstoff	0·264	0·254	0·238

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen stark gelb gefärbten Lösungen der entstandenen Bariumverbindung wurden vom überschüssigen Bariumcarbonat filtrirt und am Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht, dann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer gelben Gallerte, die bis zum völligen Trockenwerden, unter gelegentlichem Umrühren, im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen wurde.

Digitized by Google

Es hinterblieb ein amorphes dunkelgelbes Pulver, das, bei 100° getrocknet, bei der Analyse Zahlen lieferte, die zur Formel $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba+2H_2O$ führten.

I. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·3762 *g* Kohlensäure und 0·0815 *g* Wasser.
II. 0·3076 *g* Substanz gaben 0·0725 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{19}O_{10})_2Ba+2H_2O$
	I	II	
C	46·89	—	47·47
H	4·13	—	4·15
Ba	—	13·85	13·55

Aus alledem geht hervor, dass bei der Einwirkung von Scoparin auf Carbonate ein Wasserstoff der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ durch Metall vertretbar ist.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Zunächst wurde nach Zeisel's Verfahren in dem von Benedikt modificirten Apparat die Methoxylbestimmung ausgeführt.

I. 0·2827 *g* Substanz gaben 0·1411 *g* Jodsilber.
II. 0·2673 *g* Substanz gaben 0·1307 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für ein $O.CH_3$ in $C_{20}H_{20}O_{10}$
	I	II	
$O.CH_3$	6·58	6·45	7·38

Es ergibt sich aus diesen Bestimmungen, dass das Scoparin Ein Methoxyl enthält.

Das Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Scoparin war eine braun gefärbte, harzige Masse; es wurde mit verdünnter, kalter, schwefliger Säure verrieben, wobei es sich hell färbte; nach mehrmaligem Waschen der Masse wurde dieselbe in Alkohol gelöst und in etwas schweflige Säure enthaltendes Wasser gegossen, wodurch ein hellgelbes, krümliches, amorphes

Digitized by Google

Pulver zur Ausscheidung kam. Dasselbe wurde gründlich gewaschen, bei 100° getrocknet und analysirt.

0·1754 *g* Substanz gaben 0·3984 *g* Kohlensäure und 0·0689 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8$
C	61·94	61·62
H	4·32	3·78

Die Formel $C_{19}H_{14}O_8$, welche sich aus der Analyse ergibt, wenn man entsprechend der stattgefundenen Abspaltung von einem Methyl den Kohlenstoffgehalt auf C_{19} berechnet, und die als vorläufige zu betrachten ist, da der Körper einer eingehenderen Untersuchung noch unterzogen werden wird, deutet darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scoparin nicht nur Methyl, sondern auch Wasser abgespalten wird. Wir wollen vorgreifend erwähnen, dass eine solche Wasserabspaltung auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure beobachtet worden ist. Die Verbindung fängt bei 175° an sich dunkler zu färben und schmilzt über 200° unscharf unter lebhafter Zersetzung.

Der bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scoparin erhaltene Körper löst sich im warmen Alkohol unter vorhergehendem Zusammenschmelzen zu einem dunkel gefärbten Harz.

Die alkoholische oder auch verdünnt weingeistige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv smaragdgrüne Färbung; Natriumcarbonat bewirkt eine Farbenänderung in Gelb unter gleichzeitiger Ausscheidung eines flockigen Niederschlages.

Unter Wasser erhitzt, schmilzt die Verbindung ebenfalls zu einem Harz, aber ohne sich zu lösen.

In Alkalien löst sich der Körper sofort mit intensiv orangegelber Farbe, und scheidet sich beim Ansäuern mit Säuren in gelben Flocken wieder ab.

Carbonate vermögen in der Kälte nur sehr wenig zu lösen, in der Wärme findet reichlichere Lösung statt.

Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden sehr stark, sogar schon in der Kälte reducirt.

Digitized by Google

Monoacetylscoparin.

10 *g* bei 105° getrocknetes Scoparin wurden mit 30 *g* Essigsäureanhydrid und 3 *g* entwässertem Natriumacetat 10 Stunden im Ölbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit zu einem festen, lichtbraunen Krystallkuchen erstarrt, der mit Wasser übergossen und mehrere Stunden stehen gelassen wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit abgegossen, wobei braune Flocken, die sich später als identisch mit dem aus dem Krystallkuchen erhaltenen Producte erwiesen, mitgingen, während die Hauptmasse des Kuchens aus grossen prismatischen Krystallen bestand, die aber noch gefärbt waren und noch wiederholt mit Wasser abgespült wurden.

Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag bei 230—236°. Es wurde bei Siedehitze in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und über Kalk im Exsiccator erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen, bereits heller gefärbten Krystalle wurden nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt und schliesslich mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Im trockenen Zustande war das so erhaltene Präparat nahezu farblos, nach dem Pulvern rein weiss.

Wir haben von diesem Körper eine grössere Anzahl von Analysen gemacht, und zwar mit Materiale von verschiedener Darstellung und auch mit solchem, welches aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisirt worden war, wobei nacheinander ausgefallene Fractionen zur Analyse gelangten. Alle diese Analysen lieferten Zahlen, welche zur selben einfachsten Formel führten, wie das von uns analysirte Scoparin, was, da diese Formel ein Vielfaches von dem durch Acetyl bewirkten Zuwachs an Moleculargewicht ist, als Beweis für die Richtigkeit unserer Formel gelten kann.

Für eine Substanz von der Formel, die Stenhouse dem Scoparin zuschreibt, wird durch Eintritt von einem Acetyl der Kohlenstoffgehalt um 0·3% herabgedrückt.

Zur Analyse wurde die pulverisirte Substanz nochmals mit Alkohol gewaschen und dann bei 110° getrocknet.

I. 0·1931 *g* Substanz gaben 0·4022 *g* Kohlensäure und 0·0820 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·2321 *g* Substanz gaben 0·4849 *g* Kohlensäure und 0·0975 *g* Wasser.

III. 0·2450 *g* Substanz gaben 0·5141 *g* Kohlensäure und 0·1009 *g* Wasser.

IV. 0·2619 *g* Substanz gaben 0·5490 *g* Kohlensäure und 0·1123 *g* Wasser.

V. 0·2665 *g* Substanz gaben 0·5580 *g* Kohlensäure und 0·1122 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für jedes Acetylproduct, das von $C_{30}H_{20}O_{10}$ abgeleitet ist
	I	II	III	IV	V	
C	56·80	56·98	57·23	57·17	57·10	57·14
H	4·72	4·62	4·57	4·76	4·68	4·76

Aus diesen Analysen ist nicht zu entnehmen, wie viele Acetyle in das Molekül Scoparin eingetreten sind, es musste daher zur Aufklärung dieser Frage eine Acetylbestimmung gemacht werden.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Scoparin mit Kalilauge gekocht und dann mit Phosphorsäure übersättigt, bei der Destillation kein saures Destillat gibt, haben wir unser Acetylproduct durch kochende Kalilauge verseift und die gebildete Essigsäure nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, — wodurch eine weisse Gallerte ausgefällt wurde, die ihrem Aussehen nach offenbar Scoparin war — unter Anwendung des Stutzer'schen Aufsatzes, zuletzt im Dampfstrome abdestillirt.

Im Destillate wurde durch Titration die Menge der übergegangenen Essigsäure ermittelt.

1·2305 *g* Substanz lieferten 0·1620 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$
C_2H_3O	9·43	9·31

Das von uns beschriebene Acetylproduct enthält demnach nur Eine Acetylgruppe.

Digitized by Google

Das Acetylscoparin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform schwer löslich; Äther nimmt nur Spuren davon auf. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt es in schönen, farblosen Täfelchen aus.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte sehr langsam, schneller beim Erwärmen, mit gelber Farbe.

Durch Alkalien, selbst concentrirte, wird es in der Kälte gar nicht gelöst, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit tief gelb, jedoch bedarf es anhaltenden Kochens, um vollständige Lösung zu bewirken.

Mit kaltem Natriumcarbonat zusammengebracht, bleibt die Verbindung ganz ungelöst, nur nach längerem Kochen färbt sich die Flüssigkeit ganz allmälig schwach gelb; die weitaus überwiegende Menge bleibt aber ungelöst; diese Gelbfärbung ist daher auf spurenweise stattfindende Verseifung zurückzuführen.

Eisenchlorid gibt weder mit der festen Substanz, noch mit der alkoholischen Lösung eine Farbenreaction.

Äthylscoparin.

In Anbetracht der vielen Sauerstoffatome, welche das Molekül des Scoparins enthält, glaubten wir die Anwesenheit von mehreren Hydroxylgruppen voraussetzen zu müssen,[1] und haben daher Scoparin mit soviel Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in alkoholischer Lösung erwärmt, dass die Bildung eines Hexaäthylscoparins erfolgen konnte. Es wurde bis zum Eintreten neutraler Reaction am Rückflusskühler gekocht, wozu bei Anwendung von 5 *g* Scoparin 16 Stunden erforderlich waren. Hierauf wurde der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, und zur Entfernung von etwas freiem Jod einige Tropfen wässeriger, schwefeliger Säure zugefügt.

Es entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag, welcher abgesaugt und zuerst auf Papier, dann bei 100° getrocknet wurde, wobei er sehr stark schrumpft und sich orangegelb färbt. Die Substanz ist in Alkohol viel leichter löslich als das gelatinöse Scoparin.

[1] Diese Versuche wurden vor der Acetylirung ausgeführt.

Digitized by Google

Die alkoholische Lösung erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure nach einiger Zeit wieder zu einer gelatinösen, gelben Masse, die sich aber beim Verrühren mit wenig wässerigem Weingeist allmälig zu hellgelb gefärbten, mikroskopischen Nädelchen umwandelt. Diese wurden abfiltrirt, noch zweimal aus wässerigem Weingeist umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt 272°; schwache Bräunung geht dem unter Gasentwicklung erfolgenden Schmelzen voraus.

0·2475 *g* Substanz gaben 0·5343 *g* Kohlensäure und 0·1254 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$
C	58·88	58·88
H	5·63	5·36

Aus der Analyse geht hervor, dass das analysirte Product ein Monoäthylscoparin ist.

Für Diäthylscoparin berechnet sich:

$$C = 60·50\%, \quad H = 5·88\%.$$

Die Substanz löst sich kaum in kaltem Wasser; die Lösung färbt sich etwas gelblich und auch der ungelöst bleibende Rückstand wird dunkler; ganz dasselbe Verhalten zeigt Äthylscoparin gegen Natriumcarbonat, hingegen wird es von Ätzalkali schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, kochendes Alkali nimmt ziemlich viel davon unter Gelbfärbung auf; aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure einen gelatinösen Niederschlag.

In heisser verdünnter Salzsäure löst sich das Äthylscoparin ebenfalls mit gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die trockenen Kryställchen zunächst nicht; wenn man die Substanzen aber längere Zeit in Berührung lässt, so findet eine allmälige, bis zu grosser Intensität sich steigernde schwarzgrüne Färbung statt.

In alkoholischer Lösung bringt Eisenchlorid sofort eine dunkelbraune Färbung hervor.

Es ist bisher nicht gelungen, andere Producte bei dieser Reaction zu isoliren; es soll durch Wiederholung derselben in

Digitized by Google

grösserem Massstabe festgestellt werden, ob solche entstehen oder nicht.

Aus den bisher mitgetheilten Beobachtungen kann über die chemische Natur des Scoparins Nachstehendes ausgesprochen werden:

Die Molecularformel der Verbindung ist $C_{20}H_{20}O_{10}$.

Mit Sicherheit ist ein Methoxyl in dieser Formel festgestellt.

Der Umstand, dass das Monacetylderivat basischer Eigenschaften entbehrt und nur durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Alkalien unter Verseifung in Lösung gebracht werden kann, beweist, dass das Scoparin seine sauren Eigenschaften gewiss nicht einer Carboxylgruppe verdankt, und anderseits ist dadurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe festgestellt; man kann demnach vorläufig die Formel wie nachstehend schreiben:

$$C_{19}H_{16}O_8(OH)(O.CH_3).$$

Für die Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen spräche die Thatsache, dass das Monoäthylderivat in Alkalien löslich ist und mit Eisenchlorid eine Reaction gibt; dagegen spricht das Fehlen dieser beiden Erscheinungen beim Acetylproduct.

Die Untersuchung wird selbstverständlich auch in dieser Richtung fortgesetzt werden und hoffentlich die gewünschte Aufklärung liefern.

Schwerlösliche Modification.

Es wurde bereits auf die von Stenhouse beobachtete und von ihm als »anscheinend allotropische« Modification bezeichnete Substanz hingewiesen. Wir hatten wiederholt Gelegenheit, bei der anfangs mit nahezu absolutem Alkohol vorgenommenen Lösung des Rohscoparins das Entstehen derselben zu beobachten.

Wir haben es für nothwendig gefunden, diese Substanz der Analyse zu unterziehen, da von Stenhouse über die Zusammensetzung keine Belege mitgetheilt worden sind.

Wir haben hiezu mehrmals die Substanz in folgender Weise bereitet.

Digitized by Google

Reines Scoparin wurde in grösserer als zur vollständigen Lösung genügender Menge absoluten Alkohols siedend gelöst, dann der grössere Theil des Alkohols abdestillirt, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden beginnt; hierauf wurde mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann die Flüssigkeit sammt Niederschlag in den abdestillirten Alkohol gegossen, der noch durch den zum Nachspülen verwendeten Alkohol vermehrt wurde.

Der Niederschlag löst sich nun in dieser grösseren Quantität nur mehr sehr spärlich auf; er wurde heiss filtrirt, mit siedendem Alkohol wiederholt gewaschen und schliesslich an der Luft getrocknet.

Der Schmelzpunkt des so erhaltenen gelben Pulvers liegt bei 234—235°.

Nochmaliges Auskochen mit grossen Mengen Alkohols verändert den Schmelzpunkt nicht; es wurde scharf 235° beobachtet. Unter dem Mikroskope erkennt man, dass das Pulver krystallinisch ist; die Krystalle haben abgerundete Kanten und erscheinen linsenförmig.

Beim Trocknen bei 150° erleidet die Substanz einen so geringen Gewichtsverlust, dass dieser auf hygroskopisches Wasser zurückzuführen ist.

I. 0·2168 *g* Substanz gaben 0·4538 *g* Kohlensäure und 0·0934 *g* Wasser.
II. 0·2433 *g* Substanz gaben 0·5110 *g* Kohlensäure und 0·1044 *g* Wasser.
III. 0·2120 *g* Substanz gaben 0·4470 *g* Kohlensäure und 0·0954 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}O_{10}$
	I	II	III	
C	57·55	57·29	57·50	57·14
H	4·79	4·76	5·00	4·76

Trotz des für die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ etwas zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes sind wir doch, da die Substanz den Eindruck völliger Reinheit macht, geneigt, diese oder ein

Digitized by Google

Vielfaches dieser Formel auch dem schwer löslichen Scoparin beizulegen.

Die Substanz löst sich in Äther, Aceton, Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser ebenso schwer wie in Alkohol. Dieser Umstand, der eine Reinigung des Präparates von mechanischen Verunreinigungen durch Filtration unmöglich machte, ist möglicherweise auch die Ursache des etwas zu hohen Kohlenstoffgehaltes.

Übergiesst man eine Probe des Körpers mit Eisenchlorid, so findet zunächst keine Reaction statt; wenn man aber die Probe mit dem Eisenchlorid verreibt, so erscheint allmählig eine immer dunkler werdende Färbung, die mit jener in Übereinstimmung ist, die das lösliche Scoparin gibt.

In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich die Verbindung leicht auf, durch Zusatz von Säuren erzeugt man einen gelatinösen Niederschlag, der lösliches Scoparin ist; denn derselbe zeigt nach dem Umkrystallisiren der getrockneten Gallerte aus Weingeist denselben Schmelzpunkt wie dieses und liefert mit Essigsäureanhydrid das bereits beschriebene Acetylproduct.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Die Vermuthung lag nahe, das Scoparin könnte ein Glycosid sein; wir haben desshalb zwei Versuche in dieser Richtung angestellt, und zwar wurde Scoparin einmal mit zur Lösung genügenden Mengen 20%, ein zweites Mal 10% Schwefelsäure gekocht; die Lösung trübt sich sehr bald und der zur Ausscheidung kommende Körper, ein schweres, bräunlichgelbes Pulver, nimmt mit der Dauer der Einwirkung an Menge zu.

Nach mehrstündigem Kochen wurde filtrirt und bei dem zweiten Versuche das Filtrat noch einige Zeit gekocht, wodurch noch die Abscheidung einer geringen Menge desselben Körpers bewirkt wird.

Die Substanz wurde ausgiebig gewaschen und schliesslich getrocknet.

Die Ausbeute an dieser Verbindung, die unscharf zwischen 260—270° unter Schwärzung schmilzt, betrug im ersten Falle circa 63%, im zweiten Falle (verdünntere Säure), in welchem längere Zeit gekocht wurde, 70%.

Digitized by Google

Bei der Analyse lieferte der Körper nachstehende Zahlen:

0·2017 *g* Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0·4618 *g* Kohlensäure und 0·0689 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8$
C	62·44	62·50
H	3·79	4·18

Wir führen die Formel $C_{20}H_{16}O_8$ als annähernd der Zusammensetzung unseres Präparates entsprechend an, wonach durch die geschilderte Behandlung zwei Moleküle Wasser abgespalten worden zu sein scheinen.

Die Substanz ist wasserhältig.

0·4237 *g* lufttrockener Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0438 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_8+2^1/_2H_2O$
H_2O	10·33	10·49

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Sie gibt in alkoholischer Lösung oder im festen Zustande mit Eisenchlorid dieselbe Reaction wie Scoparin. Sie reducirt wie dieses leicht die Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich leicht mit gelber Farbe; Säuren fällen daraus einen hellgelben, gelatinösen Niederschlag, der ganz so aussieht wie aus alkalischer Lösung ausgefälltes Scoparin.

Die von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirte schwefelsaure Lösung, die noch stark gelb gefärbt war, wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat gekocht, filtrirt und im Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht.

Diese Flüssigkeit ist intensiv gelb gefärbt, enthält noch Barium (offenbar durch Scoparin aufgelöst), welches durch

Digitized by Google

tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausgefällt wurde.

Hierauf wurde im Vacuumexsiccator zur Trockene eingedunstet, wobei ein sehr geringer, dunkel gefärbter Rückstand blieb.

Dieser Rückstand enthält noch Scoparin (in Alkohol leicht lösliches, durch Eisenreaction nachweisbar) und überdies ziemlich viel Asche (aus dem Bariumcarbonat stammend).

Zucker konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen dürfte unzweifelhaft der Schluss zu ziehen sein, dass Scoparin kein Glycosid ist.

Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, aus einer grösseren Menge Rohscoparin, welches wir ebenfalls der Freundlichkeit des Herrn E. Merck verdanken, ein reines Präparat darzustellen, und werden dann diese Untersuchungen fortsetzen.

Digitized by Google

Untersuchungen über Abietinsäure

(I. Mittheilung)

von

stud. chem. **Heinrich Mach.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

M. Baup[1] fand im Jahre 1826 im Harze von *Pinus abies* eine krystallisirte Säure, die er Acide abietique nannte; aus französischem Colophonium, allem Anscheine nach von *Pinus maritima* herstammend, wurde von ihm eine andere, ebenfalls krystallisirte Säure — Acide pinique — erhalten. Unverdorben[2] konnte aus Colophonium eine krystallisirte, von ihm als Sylvinsäure bezeichnete Säure und eine amorphe — Pininsäure — isoliren; er beschrieb im Anschlusse daran eine Reihe von Salzen, ohne aber dieselben zu analysiren. Später haben Trommsdorff[3] und Rose[4] zu gleicher Zeit die freie krystallisirte Säure aus Colophonium und einige Salze analysirt und auf Grund der analytischen Ergebnisse für dieselbe die Formel $C_{40}H_{64}O_4$ aufgestellt. Siewert,[5] der die Säure 25 Jahre später von neuem studirte, erklärt dieselbe als isomer mit der inzwischen von Laurent[6] im Galipot und im »Colophonium von

---

[1] Ann. de Chim. et Phys., XXXI, 108.

[2] Pogg. Annalen, XI, 27, 230, 393.

[3] Liebig's Annalen, *13*, 169.

[4] Ebendaselbst, *13*, 184.

[5] Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, von Giebel und Heintz, *14*, 311.

[6] Liebig's Annalen *34*, 272.

Digitized by Google

Bordeaux« aufgefundenen und untersuchten Pimarsäure und legt ihr demzufolge die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bei, obwohl seine Analysen schlecht für diese Formel stimmen. Maly [1] nennt die Säure des Colophoniums Abietinsäure; als Sylvinsäure bezeichnet er die bei der Einwirkung von Schwefel-, respective Salzsäure auf Abietinsäure erhaltenen Substanzen.

Maly beschreibt einige Salze, zwei Ester, die Hydroabietinsäure und studirt die bei der Behandlung der Abietinsäure mit Phosphorchlorid erhaltenen Kohlenwasserstoffe. Er verwirft die von den früheren Autoren aufgestellten Formeln, und gestützt auf die Analysen der freien Säure und der Salze, schreibt Maly der Abietinsäure die Formel $C_{44}H_{64}O_5$ zu, die er als zweibasisch erklärt. Gegen diese Annahme und gegen die Formel haben sich bald darauf Duvernoy [2] und Strecker [3] ausgesprochen, indem besonders Strecker die von Siewert aufgestellte Formel $C_{20}H_{30}O_2$ als die richtige erklärte. Obwohl Maly [4] den Angriff abwehrte, so kam es dennoch zu keiner endgiltigen Entscheidung dieser Streitfrage. Flückiger [5] stellte durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Colophoniumlösung eine krystallisirte Säure dar, die er als identisch mit Maly's Abietinsäure betrachtete; er erwähnt auch, dass das Natriumsalz krystallisirt sei, eine Angabe, die nicht im Einklang steht mit jener Maly's, der das Kali- und Natronsalz als amorphe Körper beschreibt.

O. Emmerling [6] wies durch Analysen nach, dass die nach Maly's Methode dargestellte Abietinsäure und die nach Flückiger's Angabe bereitete Säure vollkommen gleich zusammengesetzt sind. Emmerling beschreibt einige Derivate der Abietinsäure, bespricht die Chlorzinkdestillation und die Einwirkung von Jodwasserstoff, studirt die Permanganat- und Chromsäureoxydation, sowie die Kalischmelze; er behält Maly's

---

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. *44*, II. Abth., 121; *48*, II, 355; *50*, II; Journal für praktische Chemie, *96*, 145 und Liebig's Annalen, *149*, 244; *161*, 115.

[2] Liebig's Annalen, *148*, 143.

[3] Ebendaselbst, *150*, 131.

[4] Ebendaselbst, *149*, 244 und *161*, 115.

[5] Journal für praktische Chemie, *101*, 235.

[6] Berl. Ber., *12*, 1441.

Digitized by Google

Formel bei. Kelbe [1] stellte aus Harzöl Abietinsäure dar und theilt eine Analyse der freien Säure, sowie eine des Calciumsalzes mit, die mit Maly's Zahlen annähernd übereinstimmen. Im Jahre 1884 erklärte Liebermann[2] die Sylvinsäure als identisch mit Abietinsäure und bestätigt dadurch die Angabe Flückiger's und Emmerling's; Liebermann sagt ferner, dass die Abietinsäure seinen Analysen nach dieselbe Zusammensetzung habe wie die Pimarsäure, ohne aber seine Analysen mitzutheilen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und rothem Phosphor werden aus Abietinsäure und Pimarsäure Kohlenwasserstoffe erhalten, die den Analysen nach zwar gleich zusammengesetzt sind, sich aber durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen unterscheiden lassen. 1885 erschien eine Abhandlung Valente's:[3] »Sull acido silvico.« Dieser Forscher stellte seine Säure aus »Colophonium di Bordeaux« dar; Laurent hat aber aus diesem Harze »Pimarsäure« isolirt; er hat daher Pimarsäure in Händen gehabt und vergleicht dieselbe irrthümlich mit der Säure Rose's, Trommsdorff's und Maly's; dass Valente wirklich mit Pimarsäure und nicht mit Sylvinsäure (Abietinsäure) gearbeitet hat, geht ganz deutlich aus seinen Analysen hervor. Haller [4] theilt mit, dass die Säure aus dem Colophonium optisch activ, und zwar $[\alpha]_D = -53°$ sei. Die letzte Abhandlung datirt aus dem Jahre 1886 und rührt von Perrenoud [5] her. Er konnte aus verschiedenen Harzsorten

---

[1] Berl. Ber., *11*, 2174 und *13*, 888.

[2] Berl. Ber., *17*, 1885.

[3] Atti della Reale Accademia dei Lincei, I, 13, 1884.

[4] Berl. Ber., *18*, 2165.

[5] Chemikerzeitung, IX, 1590. Während des Druckes dieser Abhandlung habe ich noch zwei, die Abietin- und Pimarsäure betreffende Dissertationen (Bern 1883 und 1885) eruirt, die unter Perrenoud's Anleitung ausgeführt wurden. In der ersten, von Dietrich herrührenden, werden Analysen von Abietinsäure sowie Metallbestimmungen einiger Salze, dann Untersuchungen über das Anhydrid und solche über Pimarsäure mitgetheilt. Ducommun stellte aus verschiedenen von Abietineen herrührenden Harzen zwei, in ihrer Zusammensetzung, nicht aber in ihrem Schmelzpunkte übereinstimmende Säuren dar. Die unter einander Differenzen bis zu 0·7% im C-Gehalt aufweisenden Analysen beider Forscher lassen sich aber weder mit der von ihnen

Digitized by Google

zwei Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt isoliren; dieselben sind isomer und entsprechen der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Beim Studium der Abietinsäure-Literatur wurde wahrgenommen, dass nicht bloss die Angaben verschiedener Forscher von einander beträchtlich abweichen, sondern auch die Analysen ein und desselben Autors oft nur eine sehr geringe Übereinstimmung zeigen. Aus den vorhandenen Analysen der freien Säure und jener der Salze kann überhaupt keine Formel mit Sicherheit abgeleitet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden zunächst in der Absicht begonnen, die Formel der Abietinsäure endgiltig festzustellen. Als Endergebniss kann gleich angeführt werden, dass die Abietinsäure keiner der bisher aufgestellten Formeln entspricht. Alle Autoren haben mehr oder weniger unreine Säure untersucht und zur Feststellung der Formel und des Moleculargewichtes Analysen von Salzen herangezogen, die offenbar nicht rein gewesen sind.

In vorliegenden Untersuchungen wurde zunächst der Beweis und damit eine Bestätigung der Angaben Flückiger's, Emmerling's und Liebermann's erbracht, dass die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren identisch sind. Es ist ferner erwiesen, dass nicht vollständig gereinigte Säuren Analysenzahlen liefern, die sehr nahe liegen jenen von Trommsdorff, Rose und Maly und anderen mitgetheilten. Reine Präparate zeigen einen bedeutend höheren Kohlenstoffgehalt.

Den Schmelzpunkt habe ich bei reinen, aus verschiedenen Colophoniumsorten und nach verschiedenen Methoden dargestellten Säurepräparaten constant, und zwar bei 153—154° liegend, gefunden wenn langsam und gleichmässig erhitzt wurde[1], weniger reine Präparate schmelzen sehr verschieden. Die so sehr differirenden Schmelzpunktsangaben der ver-

---

für die Abietin- und Primarsäure vorgeschlagenen Formel $C_{10}H_{14}O$ (Ein Minus bis zu 1% C.), noch mit einer der anderen bisher für diese Säuren aufgestellten Formeln in befriedigende Übereinstimmung bringen.

Die Flamme war bei allen Bestimmungen gleich gross, ebenso war der Abstand zwischen Flamme und Kolben immer der gleiche. Bei raschem Erhitzen wird der Schmelzpunkt bedeutend höher: bei 159 bis 164° gefunden.

Digitized by Google

schiedenen Autoren weisen darauf hin, dass die untersuchten Präparate einen verschiedenen Grad von Reinheit besassen. Der Schmelzpunkt konnte durch häufiges Umkrystallisiren nicht gesteigert werden; ebenso ändern auch die Präparate, die diesen constanten Schmelzpunkt zeigen, selbst nach sehr häufigem Umkrystallisiren nicht mehr ihre Zusammensetzung. Durch zahlreiche Analysen von aus verschiedenem Rohmaterial und verschiedener Darstellung herrührenden Abietinsäurepräparaten, sowie durch Moleculargewichtsbestimmungen derselben wurde zunächst die empirische Formel der Säure festgestellt. Die Untersuchung der Derivate, besonders der Salze, deren Darstellung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, ist noch nicht beendet.

Zusammensetzung der Abietinsäure.

Grob gestossenes Colophonium (eine gewöhnliche Handelssorte) wurde nach Maly's Vorschrift durch längere Zeit mit 70% Alkokol digerirt, der Rückstand abgepresst und aus 90% Alkohol umkrystallisirt. Die so dargestellte Abietinsäure ist erst nach 30maligem Umkrystallisiren rein weiss und zeigt dann den Schmelzpunkt 153—154°, wobei aber schon bei 148° Sinterung eintritt.

0·2042 *g* der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten[1] Substanz gaben 0·5907 *g* Kohlensäure und 0·1803 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·89
H ..... 9·81

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde im Beckmann'schen Apparat[2] in Benzol (Constante = 26·70) nach der Siedemethode ausgeführt:

---

[1] Die zu den noch folgenden Analysen verwendeten Substanzen wurden immer über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

[2] Zeitschrift für phys. Chemie, *8*. 223.

Digitized by Google

	Gramm Substanz	Gramm Benzol	Erhöhung	Molecular-gewicht
1.	0·2066	14·80	0·07 °	532
2.	0·4078	14·80	0·145	507
1.	0·3784	14·12	0·125	527
2.	0·6821	14·12	0·230	561
3.	1·0374	14·12	0·340	576

Raoult[1] machte bei seinen Versuchen, das Molecular-gewicht organischer Substanzen zu bestimmen, die Beobachtung, dass dieses für Hydroxylverbindungen in Lösungen aciden Charakters normal sei, in indifferenten Lösungsmitteln hingegen etwa doppelt so gross gefunden werde. Auch hier wurde dieselbe Beobachtung gemacht, denn eine Bestimmung in Eisessig (Constante = 25·3) — Siedemethode — lieferte folgende Zahlen:

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Molecular-gewicht
1.	0·2263	16·55	0·111°	311
2.	0·4545	16·55	0·233	298

Dasselbe Colophonium wurde in 95½% Alkohol gelöst und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet (Methode Flückiger). Die erhaltene, nur schwach gelb gefärbte, krystallinische Ausscheidung wurde viermal aus Methylalkohol[2] umkrystallisirt. Diese Säure ist identisch mit der durch Digeriren mit schwachem Alkohol aus Colophonium erhaltenen und verhält sich beim Erhitzen genau so wie diese: sie erweicht bei 148°, der Schmelzpunkt liegt bei 153—154°.

0·2478 *g* Substanz gaben 0·7173 *g* Kohlensäure und 0·2182 *g* Wasser.

[1] Cit. Zeitschrift für phys. Chemie, *2*, 727.

[2] Methylalkohol erwies sich als ein besseres Reinigungsmittel für die Abietinsäure, als der bisher verwendete Äthylalkohol, und wurde ausnahmslos zum Umkrystallisiren verwendet.

Digitized by Google

In 100 Theilen: C . . . . . 78·94
H . . . . . 9·86.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·5169	17·00	0·2475°	310
2.	0·7884	17·00	0·3525	344
3.	1·0789	17·00	0·4700	341[1]

Colophonium: *K.*[2] Das grob gestossene Colophonium, mit dem doppelten Gewichte 68% Alkohols angerührt, zerfällt schon innerhalb 6 Stunden zu einem gelb gefärbten, krystallinischen Pulver, in welchem sich noch Harzklümpchen eingelagert zeigen. Nach 10 Tagen wurde die rohe Säure abgesaugt und mit 70% Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an roher Säure betrug 96% des angewendeten Colophoniums. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wird eine krystallinisch aussehende, weisse Säure vom Schmelzpunkt 139—140° (Sinterung bei 128°) erhalten.

0·2479 *g* Substanz gaben 0·7110 *g* Kohlensäure und 0·2171 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·22
H . . . . . 9·81.

Diese Analyse zeigt deutlich, dass bei nicht genügender Reinigung durch Umkrystallisiren die Präparate einen niederen Schmelzpunkt zeigen und bei der Analyse Zahlen liefern, die den von Maly und vielen anderen Forschern angeführten sehr nahe liegen.

[1] Die Zahlen sind bei dieser Bestimmung der starken Concentration halber höher als bei den übrigen.

[2] Diese und alle folgenden Colophoniumsorten amerikanischer Provenienz (Charleston-Abladung) stammen aus der Wiener Droguenhandlung Franz Wilhelm & Co., und habe ich die von dieser Firma angegebenen Bezeichnungen beibehalten.

Digitized by Google

Dasselbe Colophonium, in 95½% Alkohol gelöst und mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, gab eine Säure, die schon nach dreimaligem Umkrystallisiren rein weiss ist und bei 153—154° schmilzt. Ausbeute an reiner Säure: 30%.

0·2073 *g* Substanz gaben 0·5996 *g* Kohlensäure und 0·1830 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·88
H . . . . . 9·81.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·2083	17·60	0·1025°	292
2.	0·3699	17 60	0·1975	269
3.	0·5387	17·60	0·2775	279

Die Mutterlauge dieser Krystallisation gab nach längerer Zeit noch eine kleine, zweite Fraction, welche denselben Schmelzpunkt hatte und, wie nachstehende Verbrennung zeigt, auch gleich zusammengesetzt war:

0·1083 *g* Substanz gaben 0·3134 *g* Kohlensäure und 0·0959 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·92
H . . . . . 9·84

Bei einer zweiten Darstellung einer grösseren Menge Abietinsäure aus derselben Colophoniumsorte und nach demselben Verfahren wurde die nur einmal umkrystallisirte, noch schwach gelb gefärbte Säure vom Schmelzpunkt 150° verbrannt.

0·2178 *g* Substanz gaben 0·6304 *g* Kohlensäure und 0·1931 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C . . . . . 78·93
H . . . . . 9·85.

Digitized by Google

Diese Säure wurde achtmal aus Methylalkohol umkrystallisirt; sie schmilzt dann bei 153—154° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2056 *g* Substanz gaben 0·5948 *g* Kohlensäure und 0·1818 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·90
H..... 9·82.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·4209	17·30	0·195°	315
2.	0·6237	17·30	0·290	314
1.	0·1182	17·90	0·0575	290
2.	0·2288	17·90	0·120	269
3.	0·3668	17·90	0.165	315

Ein weiteres fünfmaliges Umkrystallisiren derselben Säure aus Aceton lässt den Schmelzpunkt unverändert und ändert auch die Säure nicht in ihrer Zusammensetzung, wie nachstehende Analyse lehrt:

0·2608 *g* Substanz gaben 0·7550 *g* Kohlensäure und 0·2315 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·95
H ..... 9·86.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·1212	18·60	0·058°	284
2.	0·2548	18·60	0·120	287

Digitized by Google

Colophonium J. Mit dem doppelten Gewicht 68% Alkohol angerührt, verhält sich diese Colophoniumsorte ähnlich wie Colophonium *K*; die Ausbeute an roher Säure ist ungefähr dieselbe. Die rohe Säure wurde dreimal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Sie stellt dann harte, krystallinische Krusten dar und schmilzt bei 133°, wobei aber schon bei 125° Sinterung eintritt. Die alkoholische Lösung dieser Colophoniumsorte, mit Salzsäuregas gesättigt, gibt eine ebenso reichliche Ausscheidung von Abietinsäure, wie Colophonium *K*. Die Säure ist nach dreimaligem Umkrystallisiren rein weiss und schmilzt bei 153—154°.

0·2102 *g* Substanz gaben 0·6082 *g* Kohlensäure und 0·1871 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·91
H ..... 9·89.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

	Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·3608	18·055	0·165°	306
2.	0·6046	18·055	0·274	309
3.	0·7532	18·055	0·350	301

Colophonium *G*. Diese Colophoniumsorte gibt, mit 68% Alkohol digerirt, erst nach sechs Wochen geringe krystallinische Ausscheidungen.

Aus der mit Salzsäure behandelten alkoholischen Lösung scheidet sich eine stark gelb gefärbte, wenig krystallinische Säure aus. Nach vierzehnmaligem Umkrystallisiren wird eine noch schwach gelb gefärbte, krystallinische Säure vom Schmelzpunkt 153—154° in geringer Menge, 5% des angewendeten Colophoniums, erhalten. Bei der Analyse gab diese Säure folgende Zahlen:

0·2112 *g* Substanz gaben 0·6101 *g* Kohlensäure und 0·1886 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen: C .....78·78
H ..... 9·92.

Die Säure wurde noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt blieb unverändert:

0·2231 *g* Substanz gaben 0·6452 *g* Kohlensäure und 0·1977 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·83
H ..... 9·84.

Es gelang nicht, aus drei weiteren Colophoniumsorten Abietinsäure darzustellen, da dieselben sowohl beim Digeriren mit verdünntem Alkohol, als auch bei der Behandlung mit Salzsäure nur harzartige amorphe Ausscheidungen gaben.

Ein aus der Laboratoriumssammlung stammendes Abietinsäurepräparat, das den Schmelzpunkt 142° (129° Erweichung) hatte, wurde viermal aus Äthylalkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt stieg auf 153—154°.

0·1310 *g* Substanz[1] gaben 0·3775 *g* Kohlensäure und 0·1149 *g* Wasser.

In 100 Theilen: C .....78·62
H ..... 9·74.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3). Siedemethode.

Gramm Substanz	Gramm Eisessig	Erhöhung	Moleculargewicht
0·2483	16·55	0·132°	287

In folgender Tabelle sind die gewonnenen analytischen Resultate zusammengestellt:

[1] Wegen Mangel an Materiale konnte die Verbrennung nur mit 0·1310 *g* Substanz ausgeführt werden.

Digitized by Google

	C	H	Molecular-gewicht		Schmelz-punkt
I.	78·22	9·81		Colophonium *K* mit Alkohol	140°
II.	78·62	9·74	287	Laboratoriumspräparat	
III.	78·78	9·92		Colophonium *G* mit Salz-	
IV.	78·83	9·84		säure	
V.	78·91	9·89	306, 309, 301	Colophonium *J* mit Salzsäure	153 bis 154°
VI.	78·88	9·81	292, 269, 279	Colophonium *K* mit Salzsäure. I. Fraction	
VII.	78·92	9·84		Colophonium *K* mit Salzsäure. II. Fraction.	
VIII.	78·93	9·85		Colophonium *K* mit Salzsäure, einmal umkrystallisirt.	150°
IX.	78·90	9·82	315, 314, 290, 269, 315	Colophonium *K* mit Salzsäure, neunmal umkrystallisirt.	
X.	78·95	9·86	284, 287	Colophonium *K* mit Salzsäure, vierzehnmal umkrystallisirt.	153 bis 154°
XI.	78·89	9·81	311, 298	Colophonium mit Alkohol.	
XII.	78·94	9·86	310, 344, 341	Colophonium mit Salzsäure.	

Durch die Moleculargewichtsbestimmungen wird Maly's Formel $C_{34}H_{54}O_5$ mit dem Moleculargewicht 672 unbedingt ausgeschlossen. Die zweite, von Siewert vorgeschlagene Formel $C_{20}H_{30}O_2$ mit dem Moleculargewicht 302, würde wohl mit jenen Moleculargewichtsbestimmungen passen, die mit grösseren Concentrationen ausgeführt wurden, die nach Beckmann[1] bekanntlich zu hohe Werthe liefern, nicht aber mit jenen, die in verdünnteren Lösungen ausgeführt wurden und keinesfalls aber mit den Analysen, wie der Vergleich meiner Mittelwerthe mit der theoretischen Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zeigt.

In 100 Theilen:

	Im Mittel gefunden[2]	Für $C_{20}H_{30}O_2$ berechnet
C.....	78·87	79·47
H.....	9·84	9·94

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, *2*, 735.

[2] Die erste Analyse mit C = 78·22 und H = 9·81 wurde von der Mittelberechnung ausgeschlossen, da sie mit einem notorisch unreinen Präparat ausgeführt wurde.

Digitized by Google

Die erhaltenen Analysen stehen hingegen mit der Formel $C_{19}H_{28}O_2$[1] mit dem Moleculargewicht 288 in recht guter Übereinstimmung.

In 100 Theilen:

	Im Mittel gefunden	Für $C_{19}H_{28}O_2$ berechnet
C.....	78·87	79·16
H.....	9·84	9·73

Durch die mitgetheilten Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen der freien Säure war die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ wohl sehr wahrscheinlich gemacht; sie sollte nun durch die Analyse einiger Derivate erhärtet werden.

Salze der Abietinsäure.

Von den Salzen der Abietinsäure finden sich in der Literatur eine grosse Anzahl beschrieben; die Analysen derselben stimmen jedoch sowohl untereinander, als auch für die bisher betrachteten Formeln schlecht. Entweder war die Darstellungsweise eine wenig Vertrauen erweckende, oder es war das Ausgangsmaterial nicht analysirt worden; zudem wurden fast ausnahmslos nur Metallbestimmungen und keine vollständigen Analysen ausgeführt.

Um die Richtigkeit der Formel $C_{19}H_{28}O_2$ zu beweisen, wurden zunächst Titrirversuche mit $^1/_{10}$ normaler Kalilauge vorgenommen. Dabei wurden nun Zahlen erhalten, die mit der Formel $C_{19}H_{28}O_2$ in keinerlei Zusammenhang gebracht werden konnten. Bei Abänderung der Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass je nach der Anwendung verschiedener Indicatoren verschiedene Zahlen für das gebundene Alkali gefunden werden.

[1] Die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ wurde bereits von Siewert in Betracht gezogen. Siewert's Analysen der freien Säure stehen in befriedigender Übereinstimmung mit dieser Formel; er stellt aber auf Grund seiner Salzanalysen für die Säure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ auf, obwohl aus denselben überhaupt keine Formel mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Siewert's Originalabhandlung fiel mir erst in die Hände, als die Untersuchung über die freie Säure nahezu abgeschlossen war und die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ als feststehend betrachtet wurde.

Digitized by Google

Alle Versuche, die bisher in der Absicht, ein neutrales Salz zu erhalten, gemacht wurden, schlugen fehl.[1]

Siewert beschreibt ein Salz, das er durch Neutralisation einer alkokolischen Abietinsäurelösung mit einer ebensolchen von Kaliumoxydhydrat erhalten hatte; er legt demselben die Formel $C_{20}H_{29}KO_2 . 3C_{20}H_{30}O_2$ bei.

Auf dieselbe Weise wurde aus reinster Abietinsäure ein in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten. Dasselbe schmolz bei 183°, aber schon lange vorher war Sinterung und Braunfärbung wahrnehmbar.

0·235 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·6587 *g* Kohlensäure, 0·2004 *g* Wasser und 0·0086 *g* Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $C_{19}H_{27}KO_2 . 3\,C_{19}H_{28}O_2$	Berechnet $C_{20}H_{29}KO_2 . 3\,C_{20}H_{30}O_2$
C.....	76·44	76·55	77·03
H	9·47	9·33	9·55
K	3·04	3·28	3·12

Durch Kochen einer alkoholischen Abietinsäurelösung mit Kaliumcarbonat entsteht nach Siewert neutrales Salz. Ich konnte nur die Bildung eines Salzes beobachten, welches dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das eben beschriebene. Schmelzpunkt 183°.

0·2350 *g* Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·6398 *g* Kohlensäure, 0·1941 *g* Wasser und 0·008 *g* Kaliumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet $C_{19}H_{27}KO_2 . 3\,C_{19}H_{28}O_2$
C.....	76·33	76·55
H.....	9·43	9·33
K.....	2·90[2]	3·28

[1] Die Versuche bezogen sich auf das Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

[2] Die Differenz vom theoretischen Werthe ist 0·0013 *g* Kaliumoxyd.

Digitized by Google

Die nachfolgenden Tabellen [1] repräsentiren das gesammte, bisher über die Abietinsäure mitgetheilte analytische Material.

Tabelle I. Abietinsäure.

	C	H	Moleculargewicht
	Berechnet		
$C_{44}H_{64}O_5$	78·57	9·52	672
$C_{20}H_{30}O_2$	79·47	9·94	302
$C_{19}H_{28}O_2$	79·16	9·72	288
	Gefunden		
Trommsdorff	78·21	9·82	
	78·54	9·79	
	—	9·84	
Liebig	78·65	9·82	
Rose	77·12	9·42	
	75·19	9·46	
	76·81	9·36	
	76·63	9·27	
	76·21	9·43	
	76·93	9·64	
	78·19	9·95	
	78·92	9·97	
Siewert	79·12	9·68	
	79·50	9·84	
	79·00	9·85	
	78·93	9·63	
Maly	78·69	10·00	
	78·66	9·77	
	78·53	9·75	
	78·54	9·72	
Kraut	78·37	9·68	
Emmerling	78·74	9·68	
	78·62	9·59	
	78·42	9·64	
Kelbe	78·64	10·00	
Mach	78·22	9·81	(unreines Präparat)
	78·62	9·74	287
	78·78	9·92	
	78·83	9·84	
	78·91	9·89	306 309 301
	78·88	9·91	292 269 279
	78·92	9·84	
	78·93	9·85	
	78·90	9·82	315 314 290 269 315
	78·95	9·86	284 287
	78·89	9·81	311 298
	78·94	9·86	310 344 341

[1] In dieser Tabelle sind die Analysen von Trommsdorff etc. mit dem alten Kohlenstoffäquivalent umgerechnet.

Digitized by Google

Tabelle II. Salze der Abietinsäure.

Berechnet

	Ag	Ba	Ca	Zn	Mg	Cu
$C_{44}H_{63}M_2O_5$	24·38	17·00	5·63	8·85	3·47	8·64
$C_{20}H_{29}MO_2$	26·41	18·51	6·23	9·74	3·71	9·51
$C_{19}H_{27}MO_2$	27·34	19·26	6·51	10·16	4·01	9·93

Gefunden

Ag		Ba		Ca		Zn		Mg		Cu	
26·06	Rose	15·98	Maly	5·81	Maly	8·84	Maly	3·62	Maly	8·67	Maly
22·44		16·23		5·80		9·17		3·45		8·95	Tromms-dorff
21·65		17·11		3·89	Siewert	9·09				9·42	
24·03	Maly	16·42		4·42		11·91				9·37	
23·93		16·19		5·38		13·73				9·08	
24·23		16·41		5·94							
24·33		16·17		5·92							
24·66		16·29		6·01							
25·05		17·60		5·98							
24·44		17·27		5·60	Kelbe						
24·23		17·65									
24·63		17·48									
25·20		17·62									
24·78		17·17									
24·32		16·06									
24·90											
24·25											
24·17											
25·22											

Saures Kaliumsalz.

	Berechnet C	H	K
$C_{20}H_{29}KO_2 . 3\,C_{20}H_{30}O_2$	77·03	9·55	3·12
$C_{19}H_{27}KO_2 . 3\,C_{19}H_{28}O_2$	76·55	9·33	3·28

	Gefunden		
Siewert	76·83	9·55	3·29
	77·08	9·62	3·27
Mach	76·44	9·47	3·04
	76·33	9·43	2·90

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Uber kryohydratische Quintupelpunkte

von

Dr. **W. Meyerhoffer.**

(Mit 3 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Während früher Löslichkeitsbestimmungen aus Mangel an einem ordnenden Princip für theoretische Betrachtungen vielfach gar keine Handhabe boten, sind wir jetzt durch die Phasenregel von Willard Gibbs in den Stand gesetzt, den Thatsachen vorauszueilen und Löslichkeitsverhältnisse zu discutiren, deren experimentelle Realisirung, wie in dem weiter unten dargelegten Falle, vorläufig noch aussteht.

Betrachten wir die gesättigte Lösung eines gleichjonigen Doppelsalzes $\overline{A\,B}$ mit festem Salz am Boden. Irgendwo unterhalb 0° wird der kryohydratische Punkt des Systems eintreten, die gesättigte Lösung wird gefrieren. Bezeichnen wir diesen Punkt mit $K_{(D)}$.

Neben der Doppelsalzlösung sind nun bekanntlich noch zwei andere gesättigte Lösungen möglich, nämlich $(\overline{AB}+A)$ und $(\overline{AB}+B)$. In ersterer ist $A > B$, in zweiter $B > A$. Auch diese besitzen je einen kryohydratischen Punkt, welche wir mit $K_{(D+A)}$, respective $K_{(D+B)}$ bezeichnen wollen.

Nun sind sowohl $K_{(D+A)}$ als auch $K_{(D+B)}$ Quintupelpunkte mit fünf Phasen, und zwar enthält ersterer $\overline{AB}$, A, Eis, Lösung, Dampf, letzterer $\overline{AB}$, B, Eis, Lösung, Dampf. In jedem dieser Punkte treffen fünf Gleichgewichtscurven, aus je vier Phasen bestehend, ein.

Digitized by Google

Zwei von diesen wollen wir nicht weiter beachten. Es sind dies die Systeme

a) drei feste Phasen und Dampf,

b) drei feste Phasen und Lösung (ohne Dampf).

Bei den drei anderen sind sowohl Lösung als Dampf vorhanden, die beiden anderen Phasen treten als Bodenkörper auf. Wir haben mit anderen Worten drei gesättigte Lösungen, welche in jedem der Quintupelpunkte eintreffen.

1. Die erste Lösung haben wir schon betrachtet. Bei derselben treten $(D+A)$, respective $(D+B)$ am Boden auf.

2. Die Bodenkörper der zweiten Lösung sind Eis und Doppelsalz. Diese Curve erstreckt sich zwischen den beiden kryohydratischen Quintupelpunkten. Bei $K_{(D+A)}$ ist in der Lösung $\frac{A}{B} > 1$, bei $K_{(D+B)}$ ist $\frac{A}{B} < 1$. In dem Punkte, wo $\frac{A}{B} = 1$, trifft die reine Doppelsalzcurve ein, dort ist der Punkt $K_{(D)}$.

3. In der dritten Curve liegen (Eis$+A$), respective (Eis$+B$) am Boden. Diese Curven erstrecken sich von $K_{(D+A)}$ bis zum kryohydratischen Punkt des Salzes A $K_{(A)}$, respective von $K_{(D+B)}$ bis $K_{(B)}$.

Das Verhältniss $\frac{A}{B}$ wächst in der ersteren bis ∞, in der zweiten nimmt es bis 0 ab.

Entwerfen wir ein Diagramm mit der Temperatur als Abscisse und dem Quotienten $\frac{A}{B}$, der das Verhältniss der beiden Einzelsalze in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung angibt, als Ordinate, so erhalten wir Fig. 1. Wie man sieht, treffen in $K_{(D+A)}$ und $K_{(D+B)}$ je drei Curven ein. Die Curve (Eis$+D$), welche beide Punkte verbindet, stösst bei $K_{(D)}$ mit der Curve D zusammen, bei welcher $\frac{A}{B} = 1$ ist. Die Curve (Eis$+B$) geht bis zum kryohydratischen Punkt des Salzes B $K_{(B)}$ $\left(\frac{A}{B} = 0\right)$, und die ihr entsprechende (Eis$+A$) bis zum

Digitized by Google

Punkte $K_{(A)}\left(\frac{A}{B}=\infty\right)$ [der Übersichtlichkeit halber ist $K_{(A)}$ dennoch auf der Figur vermerkt worden].

Was die Temperaturen der verschiedenen Punkte anbelangt, so liegt $K_{(D)}$ bei einer höheren Temperatur als $K_{(D+A)}$ und $K_{(D+B)}$. Letztere beiden werden wegen der verschiedenen Löslichkeit von A und B ebenfalls verschiedenen Temperaturen entsprechen. Das leichter lösliche Einzelsalz bedingt eine tiefer gelegene kryohydratische Temperatur. Die Curve (Eis$+D$) hat

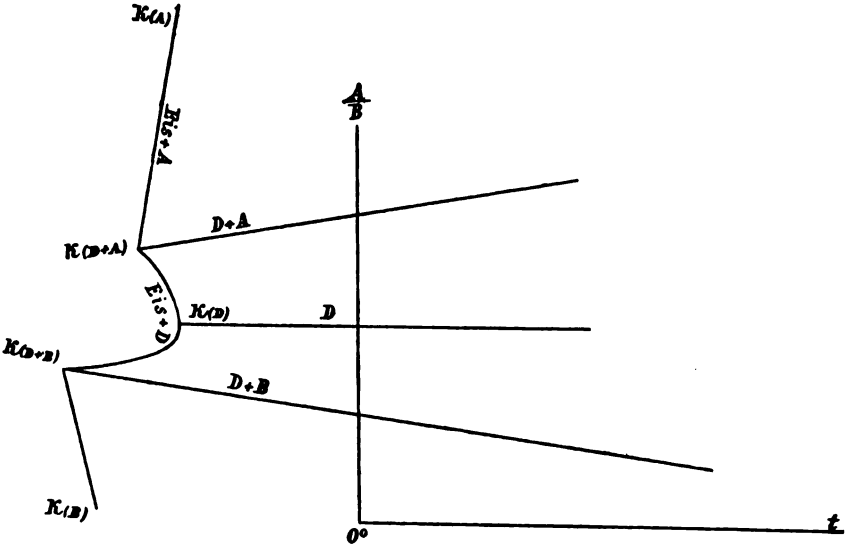


Fig. 1.

daher nothwendig die gebogene Form, wie dies aus der Figur hervorgeht. Sie erinnert dadurch an die Löslichkeitscurve des $CaCl_2, 6H_2O$, welche bei 30°2 ebenfalls einen Wendepunkt zeigt.

Bei allen Temperaturen zwischen $K_{(D)}$ und $K_{(D+A)}$ vermag daher das System (Eis$+D$) zwei verschiedene gesättigte und stabile Lösungen zu bilden.

Als das leichter lösliche Salz liegt $K_{(B)}$ mehr nach links als $K_{(A)}$ und $K_{(D)}$. Hingegen dürfte $K_{(B)}$ oberhalb der Temperatur von $K_{(D+B)}$ liegen, welch letztere die tiefste aller Temperaturen darstellt, bei der eine flüssige (stabile) Phase dieses Systems

Digitized by Google

möglich ist. Ob indess der Punkt $K_{(A)}$ einen analogen Platz einnimmt, wage ich nicht für alle Fälle zu behaupten. Ich glaube, dass er im Allgemeinen zwischen den Temperaturen von $K_{(D+A)}$ und $K_{(D)}$ zu liegen kommen wird.

Betrachten wir nun noch die unvollständigen Gleichgewichte erster Ordnung (n Stoffe in n Phasen), zu denen wir gelangen, wenn wir eine Phase zum Verschwinden bringen. Entziehen wir unseren gesättigten Lösungen bei constanter Temperatur auf irgend eine Weise Wasser, so werden die Systeme isotherm unvollständige Gleichgewichte erster Ordnung durchlaufen und zu anderen vollständigen Gleichgewichten gelangen.

1. Die Systeme (Eis+A) und (Eis+B) werden zunächst das Eis vom Boden verlieren. Im unvollständigen Gleichgewichte werden sie bei weiterer Wasserentziehung A, respective B absetzen, um schliesslich auch Doppelsalz abzuscheiden, wodurch sie zu Punkten der Systeme ($D+A$), respective ($D+B$) geworden sind.

2. Das System (Eis+D) gibt zunächst das Eis ab. Dann scheidet sich im unvollständigen Gleichgewicht Doppelsalz ab, und je nachdem der Punkt des Systems (Eis+D), von welchem wir ausgegangen waren, zwischen $K_{(D)}$ und $K_{(D+A)}$ oder zwischen $K_{(D)}$ und $K_{(D+B)}$ lag, gelangen wir entweder zum System ($D+A$) oder zum System ($D+B$). Fiel der gewählte Punkt mit $K_{(D)}$ zusammen, so wird sich das Doppelsalz bis zur völligen Eintrocknung ausscheiden.

3. Die Systeme ($D+A$), D und ($D+B$) scheiden beim Wasserentziehen ihre respectiven Bodenkörper ab, ohne unvollständige Gleichgewichte zu passiren.

Wir haben nun noch den Fall zu betrachten, dass nicht drei, sondern nur zwei kryohydratische Punkte auftreten. Wird nämlich das Doppelsalz $\overline{AB}$ bei einer gewissen Temperatur von Wasser zersetzt, so existiren von da ab bloss die beiden Systeme ($D+A$) und ($D+B$). Hier sind aber zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Die erste betrachten wir in Fig. 2. Wie man aus derselben sieht, schneidet die Curve ($D+A$) die

Digitized by Google

Curve D. Unterhalb dieser Temperatur ist also in der Lösung $(D+A)\ \frac{A}{B} < 1$. Noch kleiner ist dies Verhältniss in der Curve $(D+B)$. Nennen wir dies Verhältniss im Punkt $K_{(D+A)}$ M und in $K_{(D+B)}$ m, so ist

$$1 > M > m \ldots \qquad \text{(I)}$$

Dies System unterscheidet sich von dem in Fig. 1 durch das Fehlen des Punktes $K_{(D)}$. Die Curve (Eis$+D$) besitzt daher auch keinen Wendepunkt. Durch Wasserentziehung gelangen wir von irgend einem Punkte dieser Curve immer zum System $(D+B)$. Von der Lösung (Eis$+B$) gelangen wir wie oben

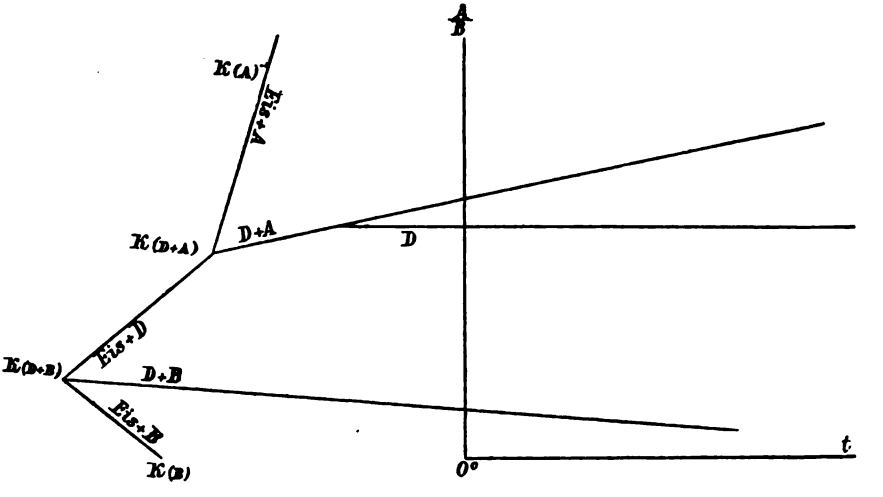


Fig. 2.

wieder zum System $(D+B)$. Eigenthümlich verhält sich jetzt das System (Eis$+A$) bei Wasserentziehung. Zunächst verschwindet das Eis. Nun fällt im unvollständigen Gleichgewicht A aus, bis System $(D+A)$ erreicht ist. Dann wird im vollständigen Gleichgewicht die Menge des festen Doppelsalzes am Boden wachsen, während A verschwindet;[1] zuletzt bleibt ein trockenes Gemenge von $(\overline{AB}+A)$.

[1] Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 643.

Digitized by Google

Dies gilt aber nur für diejenigen Punkte der Curve (Eis+A), welche höher liegen als die Linie D. Die zwischen der Höhe der Linie D und $K_{(D+A)}$ gelegenen Punkte brauchen durch Wasserentziehung schliesslich nicht zu einem Gemenge von ($\overline{AB}$+A) zu werden. In ihrer Lösung ist nämlich $\frac{A}{B} < 1$. Ist also so wenig A am Boden, dass, selbst dieses zugerechnet, $\frac{A}{B}$ noch immer kleiner ist als 1, so wird der Vorgang anders enden. Dann wird unter fortgesetzter Doppelsalzausscheidung A vom Boden verschwinden, die jetzt noch nothwendig vorhandene Lösung wird zuerst jenes Doppelsalz, hernach neben demselben noch B ausscheiden und endlich zu einem trockenen Gemenge von ($\overline{AB}$+B) erstarren.

Wir haben nun noch die zweite Möglichkeit bei zwei kryohydratischen Punkten zu betrachten. Dieselbe ist in Fig. 3 dargestellt. Hier schneiden sich die Curven (D+A) und (D+B) oberhalb des kryohydratischen Punktes. In $K_{(D+B)}$ ist daher $\frac{A}{B}$ grösser als in $K_{(D+A)}$. Ein solcher Fall wird in dem von Schreinemakers[1] studirten Doppelsalz $PbJ_2,KJ,2H_2O$ eintreten. Das System (D+KJ) ist weit löslicher als (D+PbJ_2). Daher liegt auch sein kryohydratischer Punkt [bei uns $K_{(D+B)}$] bei einer tieferen Temperatur als $K_{(D+A)}$. Aber das Verhältniss $\frac{PbJ_2}{KJ}$ ist merkwürdiger Weise beim System (D+KJ) grösser als bei (D+PbJ_2). In unserer früheren Bezeichnung hätten wir also jetzt

$$1 > m > M \ldots \qquad \text{(II)}$$

Betrachten wir nun die Resultate der Wasserentziehung. Das System (D+B) trocknet zu einem festen Gemenge ein. (D+A) scheidet D aus bei gleichzeitigem Verschwinden von A, hierauf geht auch D in Lösung,[2] hernach fallen (D+B) bis zur Erstarrung aus. Beim System (Eis+D) verschwindet

---

[1] Schreinemakers, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 57; X, 467.

[2] Meyerhoffer, loc. cit. Man sehe auch Schreinemakers, loc. cit.

Digitized by Google

das Eis, hierauf geht Doppelsalz in Lösung und schliesslich fallen $(D+B)$ aus.

Beim System (Eis$+B$) verschwindet das Eis, dann fällt B und schliesslich $(D+B)$ bis zur Erstarrung aus. Beim System (Eis$+A$) verschwindet zunächst das Eis, hierauf fällt A aus, dann krystallisirt Doppelsalz unter gleichzeitigem Verschwinden von A. Punkte oberhalb der Linie D werden schliesslich wie

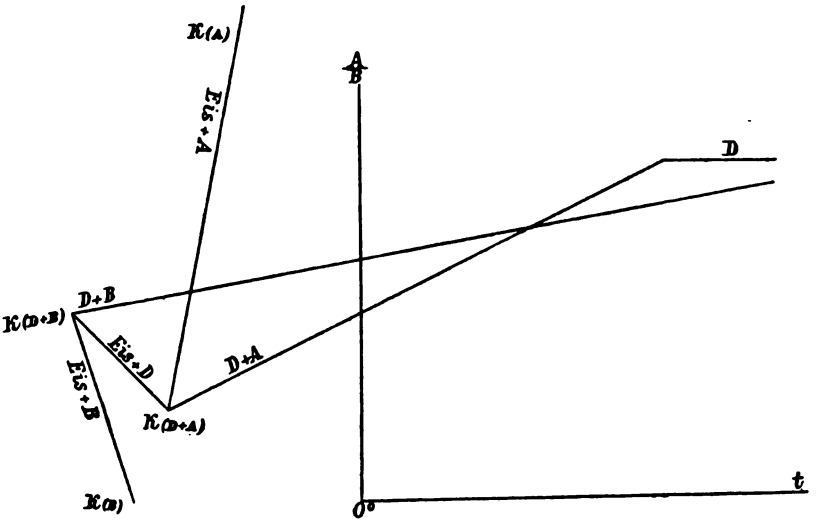


Fig. 3.

früher zu einem festen Gemenge von $(D+A)$, solche unterhalb der Linie D zu einem von $(D+B)$ gelangen.

Was die Zahl der möglichen Lösungen bei einer Temperatur anlangt, so habe ich in meiner letzten Mittheilung an die Akademie[1] eine Regel aufgestellt, nach welcher hier in allen drei Fällen drei gesättigte Lösungen möglich sein müssten. Allein in einem Zusatz machte ich auf zwei Fälle aufmerksam, bei denen die Regel nicht zuzutreffen braucht. Beide liegen

[1] Sitzung vom 2. März 1893.

Digitized by Google

hier vor. Wir haben zunächst das System (Eis+D) mit dem Wendepunkte bei $K_{(D)}$, wodurch von vornherein bei jeder Temperatur zwischen $K_{(D)}$ und $K_{(D+A)}$ zwei verschiedene gesättigte Lösungen mit (Eis+D) am Boden möglich sind. Dasselbe System nebst den beiden (Eis+A) und (Eis+B) stellen die an jenem Ort ebenfalls als Ausnahmsfall angeführten Lösungen mit Eis als Bodenkörper vor. Solange aber nicht die genaue Lage der hier in Betracht kommenden Curven bekannt ist, halte ich es für verfrüht, über die mögliche Zahl von Lösungen etwas Endgiltiges auszusagen. Dazu ist ein grösseres experimentelles Material nothwendig, mit dessen Herbeischaffung ich beschäftigt bin.

Vorläufig theile ich das Resultat einiger Versuche mit, welche die Existenz der interessanten Curve (Eis+D) sichergestellt haben. Der kryohydratische Punkt des Cupribiammoniumchloridbihydrats $CuCl_2, 2H_2O, 2NH_4Cl$ liegt bei —13°. In Gegenwart von NH_4Cl gefriert die gesättigte Lösung dieses Doppelsalzes erst bei —18°, während Anwesenheit von $CuCl_2, 2H_2O$ den kryohydratischen Punkt noch viel tiefer herabdrückt. Bei —30° ist derselbe noch nicht erreicht. Das Kryohydrat des Doppelsalzes verflüssigt sich sowohl auf Zusatz von (früher gekühltem) NH_4Cl, als auch von $CuCl_2, 2H_2O$. Die drei Punkte $K_{(D)}$, $K_{(D+A)}$, $K_{(D+B)}$ haben daher die im Diagramm angegebene Lage, und die Curve (Eis+D) enthält wirklich den Wendepunkt bei $K_{(D)}$. Das Kryohydrat des NH_4Cl liegt bei —15° (Guthrie), das des $CuCl_2, 2H_2O$ ist bei —30° noch nicht erhältlich. Ich meine jedoch, dass es höher liegt, als $K_{(D+CuCl_2, 2H_2O)}$.

Es sei noch bemerkt, dass falls inzwischen eine neue Hydratation eingetreten ist — z. B. Bildung von $CuCl_2, 3H_2O$ — der Kern unserer Betrachtungen nicht geändert wird.

Die Bedeutung der Löslichkeits- und Gleichgewichtsversuche mit wässerigen Lösungen unterhalb 0° liegt, wenn man so sagen darf, in der Gleichberechtigung des Wassers mit den anderen Stoffen bei diesen Temperaturen. Oberhalb 0° kann man von einem Lösungsmittel und von gelösten Körpern reden

Digitized by Google

weil das Wasser für sich nie in fester Form erscheinen kann. Dieser Zwang hat unterhalb 0° aufgehört, alle Stoffe des Systems unterliegen denselben Bedingungen und der schliessliche Gleichgewichtszustand ist die von jenem einseitigen Zwange freie Resultante der chemischen Kräfte. Man darf sagen, dass hier Gleichgewichte höherer Art vorliegen.

Wie wenig gerechtfertigt der herkömmliche Unterschied zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper unterhalb des Schmelzpunktes des ersteren ist, erhellt schon aus dem Umstand, dass wir sehr wohl eines der Salze als Lösungsmittel auffassen können. In Fig. 1 wäre z. B. das Salz A das Lösungsmittel des Systems (Eis+B) und bis zum Punkte $K_{(D)}$ auch des Systems (Eis+D). Diese Auffassung ist sogar weit mehr als eine bloss formelle. Beim Punkte $K_{(D)}$ gefriert die gesättigte Lösung des Doppelsalzes. Setzen wir aber noch vom Salze A hinzu, so geht das ganze Kryohydrat in Lösung, gerade wie Kochsalz auf Zusatz von Eis eine Lösung bildet. Vergleichen wir, um ein einfacheres Beispiel zu wählen, die beiden gesättigten Lösungen: 1) Festes NaCl und Lösung, 2) Eis mit NaCl-Lösung darüber. [Man erhält 2) durch Eisausscheidung aus einer verdünnten NaCl-Lösung, etwa bei einer Gefrierpunktsbestimmung]. Hier verhalten sich NaCl und Eis vollkommen parallel. 1) kann kein NaCl, 2) kein Eis mehr aufnehmen, bei 1) geht auf Zusatz von Eis neues NaCl, bei 2) auf Zusatz von NaCl neues Eis in Lösung, Temperaturerhöhung bewirkt in 1) eine Erhöhung der NaCl — in 2) eine solche der Eisconcentration, kurz 1) ist eine Lösung von NaCl in H_2O, 2) eine Lösung von Eis in NaCl.

Die consequente Durchführung dieser Anschauung[1] werde ich an einem anderen Orte geben. Schon hier will ich bemerken, dass bei Auffassung des einen Salzes als Lösungsmittel, die Hydrate des anderen Doppelsalze bedeuten und somit den Gesetzen unterliegen müssen, welche für dieselben in Bezug auf die Zahl der möglichen Lösungen etc. gelten.

[1] Wie ich sehe, hat schon Le Chatelier [Compt. rend. 108, 565; 801; (1889)] diese Ansicht geäussert.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 13. APRIL 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX—X (November und December 1892) des Bandes 101, Abtheilung I der Sitzungsberichte, womit nun der Druck dieses Bandes in allen drei Abtheilungen vollendet ist, ferner das erschienene Heft I—II (Jänner—Februar 1893) des Bandes 102, Abtheilung II. b. dieser Berichte vor.

Das Präsidium der böhmischen Kaiser Franz Joseph-Akademie der Wissenschaften, Literatur und Kunst in Prag dankt für die dieser Akademie im Wege des Schriftentausches von Seite der kaiserl. Akademie zukommenden periodischen Publicationen und selbständigen Werke.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn B. Doss aus Riga ausgeführte Arbeit unter dem Titel: »Bemerkungen zu den Theorien der Schallphänomene bei Meteoritenfällen«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freiherr v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über fossile Pflanzenreste aus der Kreideformation Australiens«.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: »Über die Natur der Kometen«.

Herr Dr. Frid. Krasser in Wien, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, übersendet eine nachträgliche Mittheilung zu seiner im 100. Bande

Digitized by Google

der Sitzungsberichte publicirten Abhandlung: »Über die fossile Flora der rhätischen Schichten Persiens«.

Der Secretär legt eine von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsoberrealschule des III. Bezirkes in Wien eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Die Gauss'sche Darstellung complexer Zahlen in geometrischer Beleuchtung«.

Ferner legt der Secretär ein von Herrn Charles J. Reed in Orange (New Jersey, U. S.) eingesendetes versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches mit der Aufschrift »Orange« bezeichnet ist und angeblich eine chemische Entdeckung enthält.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder und Herrn E. Valenta in Wien: »Über das ultraviolette Linienspectrum des elementaren Bor«.

Ferner überreicht Herr Hofrath v. Lang zwei Mittheilungen von Prof. Dr. J. Puluj in Prag:

1. »Eine Methode zur Messung der Phasendifferenz von harmonischen Wechselströmen und deren Anwendung zur Bestimmung der Selbstinduction«.
2. »Über die Phasendifferenz zwischen der elektromotorischen Gesammtkraft und der Spannungsdifferenz an einer Verzweigungsstelle des Stromkreises bei Anwendung harmonischer Wechselströme«.

Schliesslich legt Herr Hofrath v. Lang eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck ausgeführte Arbeit des Dr. G. Benischke vor, betitelt: »Experimentaluntersuchungen über Diëlektrica«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. »Studien über Cyan«, von Theodor Zettel.
2. »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyl-Äthylketons«, von Paul Herschmann.

Digitized by Google

3. »Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium und Calcium«, von Aurel Deszáthy.

Herr Egon v. Oppolzer in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die Ursache der Sonnenflecken«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince souverain de Monaco, Résultats des Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule III. Brachiopodes de l'Atlantiques Nord, par P. Fischer et D.-P. Oehlert. (Avec deux Planches.) Monaco, 1893; 4°.

Digitized by Google

Studien über Cyan

von

Theodor Zettel.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

So einfach die Zusammensetzung C_2N_2 des Cyanmoleküls auch ist, so lassen sich doch diesem Körper sehr verschiedene Formeln beilegen, je nachdem man sich die beiden Cyangruppen als durch Kohlenstoff- oder durch Stickstoffvalenzen oder endlich durch eine an Kohlenstoff gebundene Stickstoffvalenz zusammengehalten denkt.

Weitere Verschiedenheiten werden bedingt, je nachdem man den Kohlenstoff nicht bloss vier-, sondern auch zweiwerthig, den Stickstoff drei- oder fünfwerthig annimmt.

Wenn man die Mannigfaltigkeit der Cyanreactionen ins Auge fasst, so könnte man auf den Gedanken kommen, dass es zwei isomere Körper gibt, die bisher für einheitliches Cyan gehalten wurden, oder, dass es zwar nur ein Cyan gibt, dass aber dieser Körper in Berührung mit verschiedenen Agentien, z. B. einerseits mit Säuren, andererseits mit Basen, durch Umlagerung der Atome eine verschiedene Constitution annehmen kann.

Von diesem Gedankengang geleitet und in Erwägung, dass die experimentelle Grundlage, auf der die gewöhnlich angenommene Formel des Cyans als Oxalsäurenitril ruht, keine ganz sichere ist, forderte mich Herr Prof. Lieben auf, Versuche über das Verhalten des Cyans zu Wasser, Säuren, Alkalien, basischen und sauren Salzen und endlich zu verschiedenen Reductionsmitteln anzustellen.

Digitized by Google

Verhalten einer wässerigen Cyanlösung.

Die Zersetzungsvorgänge, welche bei längerem Stehen einer wässerigen Cyanlösung eintreten, wurden zuerst von Vauquelin[1] im Jahre 1818, später von Wöhler[2] und Pelouze und Richardson[3] untersucht. Diese letzteren fanden, dass neben einem sich in braunen Flocken ausscheidendem Körper, der sogenannten Azulmsäure, als Hauptproduct Blausäure, ferner Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff entstehen.

Gianelli[4] gibt an, als Zersetzungsproducte einer Cyanlösung bei gewöhnlicher Temperatur Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Ammoniak erhalten zu haben. Eine Lösung, die längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, blieb klar und farblos und konnte Gianelli darin Blausäure nebst Kohlensäure und Ammoniak, den Spaltungsproducten von Cyansäure nachweisen.

Ich wiederholte zunächst den Versuch in der Wärme. Das Cyan, welches ich bei diesem, wie bei allen anderen Versuchen verwendete, wurde aus bei 100° getrocknetem Quecksilbercyanid gewonnen.

Eine unter Eiskühlung gesättigte Cyanlösung wurde in einem zugeschmolzenen Ballon 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich — entgegen den Angaben Gianelli's — nach einiger Zeit braun; nach und nach schied sich ein brauner flockiger Niederschlag ab, der alle Eigenschaften der von Jacobsen und Emerling[5] genauer untersuchten Azulmsäure zeigte. Im Filtrate von diesem Niederschlage wurde zunächst Oxalsäure nachgewiesen und dasselbe hierauf abdestillirt; im alkalischen Destillate fand ich Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak. Der Destillationsrückstand wurde mit Oxalsäure angesäuert und destillirt, um eventuell vorhandene Ameisensäure nachzuweisen, aber ohne Resultat. Nach Ent-

---

[1] Annales de chimie T., IX., 113.
[2] Pogg. Ann. 15, 627.
[3] Liebig Ann. 26, 63.
[4] Cimento, III. 410.
[5] Ber. V, 947.

Digitized by Google

fernung der Oxalsäure durch Eindampfen mit Bariumcarbonat erhielt ich aus dem alkoholischen Extract des Abdampfrückstandes Krystalle, die durch den Schmelzpunkt (132°) und die Biuretreaction als Harnstoff identificirt wurden.

Die Resultate meiner Untersuchung weichen somit von denen Gianelli's darin ab, dass ich ausser den von ihm nachgewiesenen Körpern die Bildung von Azulmsäure, Oxalsäure und Harnstoff constatirt habe.

Bei der in vorangehend beschriebener Weise ausgeführten Untersuchung einer bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenen Cyanlösung fand ich die Angaben von Pelouze und Richardson vollkommen bestätigt, während die Resultate Gianelli's auch hier von den meinigen abweichen, indem er die Bildung von Kohlensäure als Spaltungsproduct von Cyansäure nicht beobachtet hat.

Es schien nun von Interesse zu sein, wenigstens annähernd das Mengenverhältniss der einzelnen Zersetzungsproducte kennen zu lernen und dieselben quantitativ zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke leitete ich Cyan bis zur Sättigung in drei hintereinander geschaltete mit Wasser gefüllte Flaschen, wobei die Erscheinung beobachtet wurde, dass die Reaction bei der dem Entwicklungsapparat zunächst geschaltet gewesenen Flasche am schnellsten und intensivsten, bei den folgenden der Reihenfolge nach schwächer und später eintrat. Die Flaschen wurden gut verschlossen aufbewahrt und die letzte nach einem Monat, die zweite ungefähr nach zwei, die erste nach drei Monaten geöffnet und analysirt. Zu jeder einzelnen Bestimmung wurde eine gemessene Menge Flüssigkeit von der darin suspendirten Azulmsäure durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt und von dem Filtrate ein aliquoter Theil genommen. Die Resultate wurden auf die ursprünglich gemessene Flüssigkeitsmenge umgerechnet.

Folgende Bestimmungsmethoden wurden angewendet.

Die Blausäure wurde in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat als Cyansilber gefällt, welches bei 110° getrocknet gewogen wurde. Vor der Fällung musste ich aber die in Lösung befindliche kleine Menge Azulmsäure durch Schütteln mit Thierkohle entfernen, da Azulmsäure mit Silbernitrat ein in Wasser

Digitized by Google

und Säuren unlösliches, in Ammoniak und Cyankaliumlösung lösliches Silbersalz liefert.

Oxalsäure und Kohlensäure wurden in ammoniakalischer Lösung als Kalksalze gefällt, die durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure getrennt wurden. Das unlösliche oxalsaure Calcium diente zur Bestimmung der Oxalsäure; in der essigsauren Lösung wurde das Calcium bestimmt und daraus die Kohlensäure berechnet.

Ammoniak wurde nach der Methode von Schloesing bestimmt.

Von der Bestimmung des Harnstoffs wurde Abstand genommen.

Um wenigstens eine annähernde Übersicht über das Mengenverhältniss der einzelnen Zersetzungsproducte zu erhalten, musste ich auch den unlöslichen Körper in die Analyse einbeziehen. Die in einer gemessenen Partie Flüssigkeit suspendirte Menge wurde abgesaugt, auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und darin der Kohlenstoff durch Verbrennung der Stickstoff nach Dumas bestimmt. Die Resultate wurden auf 100 cm^3 Flüssigkeit umgerechnet.

Flasche III (nach einem Monat geöffnet).

	In 100 cm^3	Molecularverhältniss	
HCN	0·2300 g	0·00851	6
$C_2O_4H_2$	0·1280 g	0·00142	1
NH_3	0·1548 g	0·00910	6·4
CO_2	0·1884 g	0·00428	3

Die Bestimmungen in der Azulmsäure konnten nicht ausgeführt werden.

Flasche II (nach zwei Monaten geöffnet).

		In 100 cm^3	Molecularverhältniss	
HCN		0·3551 g	0·01310	6
$C_2O_4H_2$		0·2028 g	0·00225	1
NH_3		0·1525 g	0·00897	4
CO_2		0·2037 g	0·00463	2
Azulmsäure	C	0·0759 g	0·00632	2·8
	N	0·0997 g	0·00712	3·1

Digitized by Google

Flasche I (nach drei Monaten geöffnet).

	In 100 cm^3	Molecularverhältniss	
HCN	0·2877 g	0·01065	2·2
$C_2O_4H_2$	0·4385 g	0·00487	1
NH_3	0·2790 g	0·01641	3·4
CO_2	0·1893 g	0·00430	1
Azulmsäure C	0·1153 g	0·00960	2
Azulmsäure N	0·1658 g	0·01180	2·4

Verhalten von Cyan gegen verdünnte Säuren.

Gianelli[1] und Schmitt und Glutz[2] geben an, dass die zersetzende Wirkung des Wassers auf Cyan durch Zusatz einer geringen Säuremenge hintangehalten werden könne. Diese Angabe fand ich bestätigt.

Ich leitete Cyan in verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Auch nach mehreren Wochen konnte eine Zersetzung weder wahrgenommen noch nachgewiesen werden.

Bemerkenswerth erscheint es, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, welches hierauf mit Cyan gesättigt und durch welches auch während des Einleitens von Cyan ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wurde, keine Veränderung zeigte, dass also schon die schwache Säure genügt, um die Zersetzung hintanzuhalten.

Ebenso verhielten sich verdünnte Lösungen von sauren Salzen, z. B. von NaH_2PO_4.

Verdünnte Salzsäure ($^1/_5$) wurde mit Cyan gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre circa sechs Stunden auf 150° erhitzt; beim Öffnen war nur mehr schwacher Cyangeruch zu bemerken und in der Lösung konnte ich Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure nachweisen, welch letztere Gianelli bei einem ähnlichen Versuche nicht gefunden hat.

Verhalten von Cyan gegen concentrirte Säuren.

Schmitt und Glutz[2] erhielten bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure oder concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Cyan als Hauptproduct Oxamid.

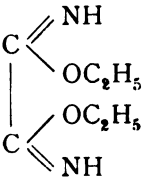
---

[1] Cimento III., 410.

[2] Ber. I., 66.

Digitized by Google

Pinner und Klein[1] geben an, dass bei der Einwirkung von Cyan auf mit Chlorwasserstoffgas gesättigten absoluten Alkohol neben Chloräthyl Ameisensäureäther und Urethan das Chlorhydrat des Oximidoäthers



entsteht.

Die Angaben von Schmitt und Glutz fand ich bestätigt, indem ich bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Cyan Oxamid als Hauptproduct erhielt.

In der Lösung befand sich Chlorammonium neben Oxalsäure.

Ich untersuchte ferner das Verhalten von Cyan gegen ätherische Salzsäure. Schon während des Einleitens schied sich ein weisser, im Wasser ziemlich leicht löslicher Körper aus, der Chlor enthielt, und durch Kochen mit Kali, Ammoniak und Oxalsäure lieferte. Leider konnte ich den Körper durch Stehenlassen über Kalk und Schwefelsäure nicht zur Gewichtsconstanz bringen und schien sich derselbe schon bei der geringsten Berührung mit feuchter Luft zu verändern. Nach der Analyse schien eine Verbindung von Oxamid mit Salzsäure vorzuliegen.

Die Elementaranalyse ergab:

0·364 *g* Substanz gaben 0·2315 *g* CO_2.
0·364 *g* Substanz gaben 0·2128 *g* H_2O.

Der Stickstoff wurde durch Kochen mit Kali, als Ammoniak bestimmt.

0·2585 *g* Substanz gaben 0·0738 *g* NH_3.
0·2165 *g* Substanz gaben 0·2745 *g* AgCl.

[1] Ber. IX, 1481.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix}\cdot HCl$
C.....	17·33	19·27
H.....	6·46	4·01
N.....	23·52	22·50
Cl	28·15	28·51

Die Untersuchung dieses Körpers konnte leider nicht zu Ende geführt werden.

Eisessig wurde mit Cyan, wovon er 80 Volume absorbirt, gesättigt und längere Zeit stehen gelassen. Es trat keine Zersetzung ein, vielmehr war stets der reine Cyangeruch wahrzunehmen.

Verhalten von Cyan gegen Alkalien.

Eine wässerige 10% Kalilösung, die mit Cyan gesättigt wurde, färbte sich sofort braun; später schied sich reichlich Azulmsäure aus. In Lösung befanden sich Cyankalium und isocyansaures Kalium nebst Ammoniak und Kohlensäure, aber keine Oxalsäure.

Alkoholisches Kali färbte sich ebenfalls sofort braun; es schied sich dann ein krystallinischer Niederschlag von Cyankalium und isocyansaurem Kalium aus. Das Filtrat wurde destillirt und das alkalische Destillat mit Salzsäure eingedampft. Aus dem erhaltenen Chlorhydrate stellte ich durch fractionirte Fällungen mit Platinchlorid Platinsalze dar, die, wie die Analyse ergab, reiner Platinsalmiak waren.

Fraction I. 0·1392 *g* Substanz gaben 0·0608 *g* Pt.
Fraction V. 0·1945 *g* Substanz gaben 0·085 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2NH_4Cl.PtCl_4$
	I	V	
Pt .....43·67		43·7	43·82

Digitized by Google

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so dürfen sie im Ganzen wohl als Bestätigung der Eingangs angedeuteten Vorstellung, dass das Cyan in Berührung mit verschiedenen Agentien eine verschiedene Constitution annehmen kann, aufgefasst werden. In sauren Lösungen tritt das Cyan als Oxalsäurenitril auf, das gegen verdünnte Säuren, in der Kälte wenigstens, stabil ist, dagegen durch concentrirte Säuren in Oxamid, resp. Oxalsäure und Ammoniak übergeführt wird. Alkalischen Flüssigkeiten gegenüber scheint das Cyan eine andere Constitution anzunehmen, und das ist die Ursache, dass nicht Oxalsäure, sondern Blausäure und Cyansäure resp. Kohlensäure und Ammoniak als Spaltungsproducte auftreten. In wässeriger Lösung verhält sich das Cyan, wie wenn es in beiden Formen, vorwiegend aber in derjenigen, die ihm in alkalischer Lösung zukommt, darin enthalten wäre.

Da sich jedoch auch Widerspüche ergaben, wie das Auftreten von Kohlensäure bei dem Versuche, wo Cyan mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde, so werden diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Lieben fortgesetzt werden.

Reductionsversuche.

Ein Versuch zur Reduction des Cyans ist bis jetzt nur von Fairley[1] gemacht worden, welcher Forscher Cyan in wässeriger Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelte, und angibt, das Chlorhydrat des Äthylendiamins $\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$ erhalten zu haben.

Ich habe den Versuch wiederholt genau in der von Fairley angegebenen Weise durchgeführt, konnte aber kein Äthylendiamin erhalten.

Ebensowenig gelang mir die Reduction des Cyan in wässeriger und saurer Lösung mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung mit Natrium oder in ätherischer Salzsäure mit Zinkspänen.

---

[1] Ann. Suppl. III. 371.

Digitized by Google

Bei einem Versuche, Cyan in essigsaurer Lösung mit Zink zu reduciren, erhielt ich anstatt eines Reductionsproductes einen krystallinischen Körper, der seinen Eigenschaften und der Analyse nach entweder Oxamid mit irgend einer nicht isolirbaren Beimengung, oder eine dem Oxamid sehr nahe liegende, allmälig in ersteres übergehende Verbindung zu sein scheint, da bei verschiedenen Bereitungen und nach öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser stets differirende Analysenresultate, die aber immer der Zusammensetzung des Oxamid's nahestanden, erhalten wurden.

Die Elementaranalyse einer dreimal aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirten, reinweissen vacuumtrockenen Partie ergab:

I. 0·1733 *g* Substanz gaben 0·1828 *g* CO_2.
I. 0·1733 *g* Substanz gaben 0·0775 *g* H_2O.
II. 0·2535 *g* Substanz gaben 0·264 *g* CO_2.
II. 0·2535 *g* Substanz gaben 0·1143 *g* H_2O.
I. 0·105 *g* Substanz gaben 0·0348 *g* N nach Dumas.
II. 0·112 *g* Substanz gaben 0·0373 *g* N nach Dumas.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix}$
	I	II	
C	28·76	28·40	27·27
H	4·96	4·97	4·54
N	33·17	33·30	31·81

0·1006 *g* derselben Substanz lieferten durch Kochen mit Kali 0·1101 *g* Oxalsäure, 0·0404 *g* Ammoniak.

1 Mol. Oxalsäure: 2·1 Mol. Ammoniak.

0·4466 *g* des ganz unreinen Productes lieferten 0·4472 *g* Oxalsäure, 0·166 *g* Ammoniak.

1 Mol. Oxalsäure: 1·98 Mol. Ammoniak.

Digitized by Google

Für Oxamid $\begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix}$ ist das Verhältniss:

1 Molekül Oxalsäure : 2 Moleküle Ammoniak.

Schliesslich bitte ich Herrn Prof. Lieben, an dieser Stelle meinen Dank für seine freundliche und hilfreiche Unterstützung bei dieser Arbeit annehmen zu wollen.

Digitized by Google

Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons

von

Paul Herschmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Adolph Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Nach den Angaben von Lawrinowitsch[1] entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons ein Pinakolin von der Constitution

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ \\ C_2H_5 \end{array}$$

welches bei der Oxydation mittelst $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine Säure mit C_6 im Molekül, Dimethyläthylessigsäure neben Essigsäure liefert. Diese Behauptung erscheint aber nicht als ganz erwiesen, da infolge geringer Ausbeute an der vermuthlichen Dimethyläthylessigsäure weder der Siedepunkt dieser Säure noch eine Elementaranalyse von derselben gemacht werden konnten, sondern dieselbe lediglich nach ihrem Silbersalz bestimmt wurde. Nach der Theorie konnten aus dem Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure zwei Pinakoline entstehen, je nachdem eine Methyl- oder eine Äthylgruppe sich umlagert:

---

[1] Ann. 185, 124.

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C(C_2H_5)_2CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Bei der Oxydation des ersten Pinakolins müssten Dimethyläthylessigsäure neben Essigsäure, bei der seiner Isomeren Diäthylmethylessigsäure neben Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen. Jedoch ist auch die Bildung von Essigsäure, welche Lawrinowitsch neben der vermuthlichen Dimethyläthylessigsäure nachwies, für die Frage nach der Constitution des Pinakolins allein noch nicht entscheidend, da dieselbe auch bei der Oxydation des gewöhnlichen Pinakolins zu Trimethylessigsäure entsteht, wie Glücksmann, Reformatski u. A. nachgewiesen haben, während nach der Theorie neben der höheren Säure nur Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen sollten.

Ich nahm daher diese Arbeiten wieder auf, ursprünglich, um die Constitution des von Lawrinowitsch erhaltenen Pinakolins sicher festzustellen, sodann auch, um an der aus der Oxydation gedachten Pinakolins entstehenden Säure Löslichkeitsbestimmungen vorzunehmen. Da die Darstellung des Pinakons nach Friedel und Silva (durch Reduction des entsprechenden Ketons mittelst nascirenden Wasserstoffes) nur eine Ausbeute von 10—12% liefert, so versuchte ich zunächst, es auf andere Weise darzustellen, erhielt aber dabei negative Resultate. Hierher gehört ein Versuch, die Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure vorzunehmen, wobei aber kein Pinakon entstand, ferner eine Reihe von Versuchen, aus Aceton und Isopropylalkohol durch eine aldolartige Condensation zum Pinakon zu gelangen. Es wurden Versuche in dieser Richtung unter Anwendung von Pottasche, Kali, essigsaurem Natron als Condensationsmittel (in der Kälte), und Condensationsversuche von Aceton mit Natriumisopropylat, Aceton, Isopropylalkohol und Bisulfitlauge (am Rückflusskühler) angestellt, verliefen aber mit negativem Erfolg; ebenso auch ein solcher, Pinakon durch Einwirkung von Wasser auf die Natriumverbindung des Acetons zu erhalten.

Digitized by Google

Ich kehrte daher behufs Darstellung des Pinakons zur Methode von Friedel und Silva zurück. Das Methyläthylketon wurde durch Spaltung des methylirten Acetessigesters mittelst verdünnter Schwefelsäure (nach Böcking) gewonnen. Eine bessere Ausbeute an Methylacetessigester wurde dadurch erzielt, dass nach dem Abdestilliren des den Ester in Lösung haltenden Alkohols und Zugabe von Wasser (wodurch sich der grössere Theil des Esters ausscheidet) aus der wässerigen Schichte ein weitere Menge desselben noch durch Aussalzen mittels Chlorcalcium gewonnen wurde. Bei der Spaltung des methylirten Esters bilden sich Methyläthylketon und Alkohol; letzterer wurde durch Waschen mittelst Chlorcalciumlösung grossentheils entfernt und sodann das ziemlich reine Keton der Reduction unterworfen. Nach beendigter Reaction wurde ausfractionirt und das nicht in Reaction getretene Keton abermals reducirt. Die Hauptmenge des gewonnenen Pinakons gieng nach beendigtem Fractioniren bei 203° constant über.[1] Bei längerem Stehen des flüssigen Pinakons schieden sich am Boden kleine, stäbchenförmige Krystalle aus, doch blieb die Hauptmenge flüssig. Um das Pinakon krystallinisch zu erhalten, wurde die Methode des fractionirten Ausfrierens in Anwendung gebracht; von dem in Kältemischung erstarrten Theile wurde der flüssige abgegossen und diese Behandlungsweise in Eis und in Wasser von 5° bis aufsteigend zu 25° fortgesetzt; durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wurden eine Reihe von Fractionen erhalten, von denen die letzte bei Zimmertemperatur fest blieb,[1] während der Schmelzpunkt der folgenden immer um je 5° tiefer lag. Ich nahm an, dass die bei Zimmertemperatur noch erstarrte Menge das Pinakon $C_8H_{18}O_2$ in ziemlich reinem Zusta darstelle, während in den theils oder ganz flüssigen A trotz des constanten Siedepunktes noch kleine Mengen Verunreinigungen, vielleicht höher siedenden Producten, halten seien. Während ich noch mit vorliegender Arbeit beschäftigt war, erschien eine Arbeit von Zelinski und Krapiwin (Z. [1],24, 24—26, Ref. Ctr. Bl. 1893, Bd. I, 8, S. 383),

[1] Der Siedepunkt ist bei Lawrinowitsch mit 200—205, der Schmelzpunkt mit 28° angegeben.

Digitized by Google

in welcher die Verfasser die Existenz zweier, wahrscheinlich stereoisimerer Modificationen des Pinakons des Methyläthylketons — einer festen und einer flüssigen — nachweisen, wodurch meine Beobachtungen vielleicht Erklärung finden.

Ich versuchte nun behufs Darstellung des Pinakolins das Pinakon — und zwar die reinste Fraction — mit Schwefelsäure von 33% in der Hitze zu behandeln. Dabei fand ich, dass die Fractionen viel niedriger überzugehen begannen, als Lawrinowitsch dies angibt; der Siedepunkt der niedrigsten Fraction lag bei 115—125° beim ersten Ausfractioniren; ausserdem ergaben sich zwei Hauptfractionen (130—135 und 148—153) während Lawrinowitsch nur eine Hauptfraction (145—150) erhalten hatte; anderseits fand ich, dass bei Behandlung von Pinakon in der Kälte mittels concentrirter Schwefelsäure nur eine Hauptfraction (148—153) entsteht, deren Siedepunkt also dem der höher siedenden Fraction aus der Behandlung mit verdünnter Säure in der Hitze entspricht. Ich verfolgte nunmehr den Verlauf dieser beiden Reactionen, indem ich Versuche mit mehr Substanz ausführte.

Zunächst wurde ein Theil des Pinakons unter Eiskühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, indem ich letztere zu dem bereits vorgekühlten Pinakon hinzutropfen liess; bei nicht genügend sorgfältiger Kühlung tritt starke Erwärmung und Geruch nach schwefliger Säure auf. Das Pinakon blieb mehrere Tage unter Kühlung in Berührung mit der Schwefelsäure, in der es sich vollkommen gelöst hatte. Sodann wurde die ganze Masse, welche sich dunkel gefärbt hatte, unter beständigem Umrühren in dünnem Strahl in Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Schichte abgehoben, mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Hiebei gieng die Hauptmenge zwischen 153 und 160° über, zwei kleinere Fractionen wurden zwischen 160 und 170, 170—180° gesammelt, worauf das Thermometer rasch bis gegen 205° stieg, so dass ich anfangs glaubte, es läge noch unverändertes Pinakon vor. Es wurden daher die Fractionen 160—170° und 170—180° sammt dem Destillationsrückstand nochmals in der angegebenen Weise behandelt, bei der hierauf folgenden Destillation wurde aber keine neue Fraction 153 bis

Digitized by Google

160° erhalten, sondern nur 3 kleine Fractionen 160—170°, 170—180°, 180—190°, worauf ein dunkel gefärbter, harzartiger Rückstand blieb. Die Fraction 153—160°, welche noch etwas gefärbt war und bei längerem Stehen Harz ausschied, wurde noch mehrmals für sich destillirt, wobei ihr Siedepunkt sich auf 148—153° erniedrigte, somit, wie schon erwähnt, dem der höher siedenden Fraction aus der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze entsprach. Trotz wiederholtem Fractioniren gieng sie noch etwas gefärbt und trüb über, doch löste sich die Trübung wieder beim Stehen. Nachdem sie für die Analyse als genügend rein erachtet wurde, wurde diese vorgenommen.

0·1254 *g* Substanz lieferten 0·3407 *g* CO_2 und 0·1411 *g* H_2O

	In Percenten gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C....	74·10	75·00
H....	12·50	12·50

Die Zusammensetzung der Substanz stimmte also wenigstens sehr annähernd auf ein Pinakolin $C_8H_{16}O$.

Da die bereits gefundenen Thatsachen darauf hindeuteten, dass das Arbeiten mit verdünnter Säure in der Hitze das Auftreten der niederen Fractionen begünstige, so wurde ein zweiter Theil des Pinakons sofort in heisse Schwefelsäure von 5% eingetragen und mehrere Stunden erhitzt, das Reactionsproduct abgehoben, bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit den aus den Waschwässern durch mehrmalige Destillation gewonnenen Antheilen vereinigt, mit frischgeschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sodann fractionirt. Die ersten Partien begannen bei 115° überzugehen, worauf bei 130 bis 135° die erste, bei 148—153° die zweite Hauptfraction folgte; hierbei zeigte sich das Auftreten der niedrig siedenden Fractionen in noch höherem Masse, als wie beim Arbeiten mit Schwefelsäure von 33%.

Nach sehr sorgfältigem Ausfractioniren wurde zunächst die Analyse der Fraction 148—153 vorgenommen.

0·1670 *g* Substanz lieferten 0·4555 *g* CO_2 und 0·1854 *g* H_2O.

Digitized by Google

	Gefunden in Percenten	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C....	74·38	75·00
H....	12·34	12·50

Die Substanz stimmte also in der Zusammensetzung wie im Siedepunkte mit dem durch Behandlung mit concentrirter Säure gewonnene Producte überein.

Zwei nach V. Meyer vorgenommene Dampfdichtebestimmungen ergaben (bei der Fraction aus der Behandlung in der Hitze) 126·2, respective 127 (berechnet 128).

Zur Entscheidung der Constitutionsfrage des Productes, welches mit dem von Lawrinowitsch beschriebenen in der Zusammensetzung, dem Siedepunkte und den sonstigen Eigenschaften übereinstimmte, wurde mittelst eines Gemenges von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Oxydation vorgenommen. Dieselbe begann schon in der Kälte, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung (von roth in grün), Wärmeentwicklung und einen auftretenden Säuregeruch kennzeichnete. Nachdem noch 24 Stunden über freiem Feuer erhitzt worden war, wurde das halbe Gewicht an Wasser zugegeben und mit Wasserdampf bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Destillat destillirt, sodann mit Kaliumcarbonat neutralisirt, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt (um das unverändert gebliebene Pinakolin zu entfernen), zur Trockene eingedampft und aus der entstandenen trockenen Salzmasse die gebildeten Säuren mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure freigemacht. Hiebei schied sich über der wässerigen Flüssigkeit eine saure ölige Schichte ab, die nach dem Abheben stark nach Essigsäure roch. Sie wurde daher noch mehrmals mit kleinen Mengen Wasser gewaschen und ohne vorhergegangene Trocknung überdestillirt; es giengen einige Tropfen bei 100—185°, sodann die ganze Menge bei 185—191 (uncorr.) über; dieser Siedepunkt stimmt mit dem für Dimethyläthylessigsäure angegebenen annähernd überein. In Kältemischung erstarrte die Säure theilweise zu Krystallen. Das Silbersalz, durch Fällung mittelst Silbernitrat gewonnen, wurde unter Benützung eines Platinmantels verbrannt, wobei gleichzeitig die Bestimmung des Silberrückstandes vorgenommen wurde:

Digitized by Google

1. 0·1297 *g* Silbersalz lieferten 0·1509 *g* CO_2, 0·0584 *g* H_2O und 0·0631 *g* metallisches Ag.

2. 0·1442 *g* lieferten 0·1684 *g* CO_2, 0·0656 *g* H_2O und 0·0702 *g* metallisches Ag.

	Gefunden in Procenten		Berechnet für $C_6H_{11}AgO_2$	Für $C_7H_{13}AgO_2$
C...	1. 31·73	2. 31·90	32·29	35·44
H ...	1. 5·00	2. 5·06	4·93	5·49
Ag ..	1. 48·65	2. 48·68	48·43	45·57

Es entsteht also bei der Oxydation dieses Pinakolins Dimethyläthylessigsäure, wie dies durch den Siedepunkt der Säure, ihre Zusammensetzung und die Art, wie sie bei starker Abkühlung krystallisirt, nachgewiesen ist.

Die saure, wässerige Schichte, von der die Dimethylessigsäure abgehoben worden war, wurde, um sie vollständig von etwa gelöster Dimethyläthylessigsäure zu befreien, genau neutralisirt, hierauf einige Centigramme Schwefelsäure zugesetzt und überdestillirt; im Anfang giengen noch einige Öltropfen über, welche sich dann in dem übergehenden Wasser und Essigsäure lösten. Der Destillationsrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, überdestillirt und aus einem Theil des Destillats das Silbersalz dargestellt; dasselbe erwies sich als das der Essigsäure.

0·1177 *g* Silbersalz lieferte 0·0754 *g* metallisches Ag.

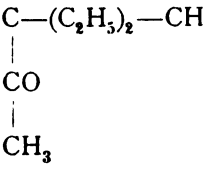
	Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Für $C_3H_5AgO_2$
Ag....	64·07	64·67	59·67

Da bei der Oxydation des bei 148—153° siedenden Pinakolins Dimethyläthylessigsäure und Essigsäure entstehen, so kommt ihm die Formel

$$\begin{array}{l} C—(CH_3)_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$ zu.

Digitized by Google

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass in der Fraction 130—135 das dem bereits nachgewiesenen Pinakolin isomere von der Form



enthalten sei; die an dieser Fraction vorgenommene Elementaranalyse wies jedoch auf zu hohen Kohlenstoffgehalt hin:

1. 0·2019 *g* Substanz lieferten 0·2283 *g* H_2O und 0·5986 *g* CO_2.

2. 0·1140 *g* lieferten 0·1303 *g* H_2O und 0 3362 *g* CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{16}O$	Gefunden in Procenten	
C ...	75·00	1. 80·05	2. 80·44
H ...	12·50	1. 12·56	2. 12·71

Es konnte nun die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der gleichzeitig erfolgten Entstehung eines Kohlenwasserstoffes zuzuschreiben sein, und zwar durch Austritt von zwei Molekeln Wasser aus dem Pinakon; in der That wurde ein Kohlenwasserstoff durch die Elementaranalyse in der niedrigsten Fraction nachgewiesen:

0·1529 *g* Substanz lieferten 0·4840 *g* CO_2 und 0·1746 *g* H_2O

	Gefunden in Procenten	Berechnet für C_8H_{14}	Für C_8H_{16}
C ...	86·33	87·27	85·71
H ...	12·69	12·73	14·29

Um den Kohlenwasserstoff im reinen Zustand zu erhalten, wurde die niedrigste Fraction gesondert fractionirt; die Hauptmenge gieng hiebei zwischen 117—121° über, bei welcher Temperatur also der Kohlenwasserstoff siedet. Die niedrigste Fraction (110—117) enthielt eine kleine Menge eines scharf und widrig, etwa wie Allylalkohol, riechenden Productes. Zu

Digitized by Google

einer Analyse war die vorhandene Menge nicht hinreichend. Der Kohlenwasserstoff stellt eine angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar.

Nachträglich erst gelangte zu meiner Kenntnis, dass bereits Couturier[1] die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes C_6H_{10} als Nebenproduct bei der Bereitung des Pinakolins aus gewöhnlichem Pinakon nachgewiesen hat; diese Arbeit war mir entgangen, so dass ich die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes unabhängig von ihm gefunden habe. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes geht jedoch nur in der Wärme mit verdünnter Säure vor sich, während sie in der Kälte mit concentrirter Säure nicht statthat. Der von mir nachgewiesene Kohlenwasserstoff liess sich ohne Weiteres nach vollendetem Fractioniren durch die Elementaranalyse in der niedersten Fraction auffinden, während Couturier in dieser nur den Hinweis auf einen solchen durch zu hohen Kohlenstoffgehalt fand und den Kohlenwasserstoff selbst erst durch anderweitige Operationen isoliren konnte. Immerhin liess sich der Kohlenwasserstoff, der aus dem Pinakon des Methyläthylketons entsteht, auch durch sorgfältigstes Fractioniren nur zum Theil isoliren, während seine Hauptmenge in der 1. Hauptfraction (130—135) und den angrenzenden Fractionen enthalten war, wie durch die Elementaranalyse und den Umstand nachgewiesen wurde, dass diese energisch Brom addirten.

Eine in Schwefelkohlenstofflösung vorgenommene Bromaddition verlief anfangs unter starker Wärmeentwicklung ziemlich stürmisch, weshalb sie in Kältemischung vorgenommen wurde.

0·3961 *g* Kohlenwasserstoff addirten 1·150 *g* Brom (berechnet 1·152 für Addition von 4 Bromatomen).

Der Kohlenwasserstoff gehört also der Reihe C_nH_{2n-2} an und entspricht der Formel C_8H_{14}. Sein Bromid erstarrte selbst in Kältemischung nicht, sondern verwandelte sich bloss in ein sehr zähes Öl. Bei längerem Stehen nahm der Kohlenwasserstoff eine dicke Consistenz an und als er nun der Destillation unterworfen wurde, zeigte sich, dass ein Theil sich in ein hoch

[1] Bl. [3] 4, 31.

Digitized by Google

(gegen 200—230) siedendes Product verwandelt habe. Eine an diesem Product vorgenommene Elementaranalyse ergab einen Sauerstoffgehalt des Productes, und zwar die Aufnahme von circa 2 Atomen Sauerstoff per Molecül. Dass der Kohlenwasserstoff wirklich fähig ist, sich direct mit freiem Sauerstoff zu verbinden, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, indem die Substanz über Quecksilber in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre gebracht wurde. Dabei trat erhebliche Volumabnahme des Sauerstoffes ein.

Um den mit dem Kohlenwasserstoff gemengten Körper zu isoliren, wurden die vereinigten Fractionen 130—135 und 135—140 unter sorgfältigster Kühlung (namentlich um Substitution zu verhindern) mit Brom behandelt. Trotzdem trat gegen Ende der Reaction Entwicklung von Bromwasserstoff ein, welcher nebst dem überschüssigen Brom durch Waschen mit sehr verdünntem Alkali entfernt wurde; sodann wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum vom Bromid abdestillirt. Das nach wiederholter Vacuumdestillation klare und farblose Product wurde sodann unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei es den Siedepunkt 132—139 aufwies; doch konnte es nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Es stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit von kampferartigem Geruch dar.

0·1500 *g* ergaben bei der Verbrennung 0·4083 *g* CO_2 und 0·1634 *g* H_2O.

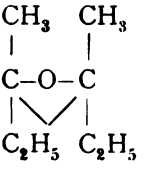
	Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C	74·24	75·00
H	12·10	12·50

Höchst wahrscheinlich lag also ein dem bereits nachgewiesenen Pinakolin isomerer Körper vor. Es konnte nun der Constitution nach das Pinakolin

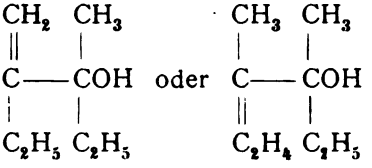
$$\begin{array}{l} C(C_2H_5)_2CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Digitized by Google

oder einen diesem isomeren Äther von der Form



vorstellen. Der ungesättigte Alkohol



welcher ebenfalls durch Austritt von einem Molekel Wasser entstehen könnte, war nach der Behandlung mit Brom ausgeschlossen, da er gleichfalls Brom addiren müsste; aber auch der Äther war nicht wahrscheinlich, da der aus dem Pinakon des Acetons dargestellte Äther mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung Pinakon zurückbildet, was hier nicht wahrgenommen wurde.

Da es darum höchst wahrscheinlich war, dass der Körper ein Pinakolin darstelle, so wurde die Oxydation wie oben vorgenommen. Hiebei sollten Diäthylmethylessigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure entstehen. In der That fand lebhafte Kohlensäureentwicklung statt; als Reactionsproduct trat aber keine höhere Säure, sondern nur Essigsäure auf, welche durch das Silbersalz nachgewiesen wurde.

0·1543 *g* Silbersalz lieferten 0·0997 *g* metallisches Ag

Gefunden Ag in Procenten	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·61	64·67

Es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass die Essigsäure nur durch zuweitgegangene Oxydation entstanden ist, da ja stets bei der Oxydation der Pinakoline ein nicht unbeträchtlicher Theil der entstehenden höheren Säure in Essigsäure

Digitized by Google

umgewandelt wird. Leider konnte aber wegen zu geringer Menge die Oxydation des Körpers $C_8H_{16}O$ nicht wiederholt werden, so dass die Frage nach dessen Constitution offen bleibt. Vielleicht könnte man, um ihn in besserer Weise vom Kohlenwasserstoff zu trennen, den Siedepunkt des letzteren durch die von mir gefundene Sauerstoffabsorption erhöhen und dann ausfractioniren.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lauten zusammengefasst, wie folgt:

1. Das angewandte Pinakon gibt mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte lediglich das Pinakolin

$$\begin{array}{l} C—(CH_3)_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_2H_5 \end{array}$$

2. mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gibt es neben einer ziemlich geringen Menge dieses Körpers bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} und einen dem obigen Pinakolin isomeren Körper $C_8H_{16}O$. Die Reaction verläuft complicirter als bisher angenommen wurde.

Zum Schlusse gestatte ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Lieben auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium und Calcium

von

Aurel Deszáthy.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

Anschliessend an die Reihe von Löslichkeitsbestimmungen die nach der bewährten, von Raupenstrauch bereits beschriebenen Methode im Laboratorium von Prof. Lieben gemacht werden, war es von Interesse, die Löslichkeitsverhältnisse der buttersauren Barium- und Calciumsalze zu untersuchen.

Obwohl ausführliche Arbeiten von Hecht,[1] Chancel und Parmentier[2] und Grünzweig[3] über buttersaures Calcium vorliegen, schien es der Vollständigkeit halber nothwendig, neben normalbuttersaurem Barium auch das Calciumsalz mit der Schüttelmethode zu untersuchen.

In der Hauptsache wurde das von Raupenstrauch beschriebene Verfahren auch in dieser Arbeit angewendet, nur in der Ausführung brachte ich einige Änderungen an. Um die durch $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden bei constanter Temperatur geschüttelten Salzlösungen auch bei derselben Temperatur filtriren zu können, benützte ich folgenden Apparat (siehe Fig. 1).

Im Fläschchen *a*, in welchem sich Wasser und Salz, letzteres im Überschuss, befanden, sitzt ein doppeltgebohrter Kork *b*.

---

[1] Liebig's Annalen, 213, 65.

[2] Comptes rendus, 1887, I., 474.

[3] Liebig's Annalen, 162, 202.

Digitized by Google

Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *c* mit Hahn *f*, in der zweiten Bohrung steckt das rechtwinkelig gebogene Rohr *d* mit der Kugel *e* und Hahn *g*, welches in die Glocke *h* ausläuft. Über die Öffnung derselben ist Leinwand und Filtrirpapier *k* mittelst des Kautschukringes *l* gespannt, darüber ist der Trichter *m*, der durch den Stopfen *n* in das Wägefläschchen *o* mündet, gesteckt, welches mit einem Chlorcalciumrohr mit der Luft in Verbindung steht. Der ganze Apparat ist mit einer zweiarmigen Klammer, welche die Fläschchen *a* und *o* umfängt, fixirt, und im Luftbade an die

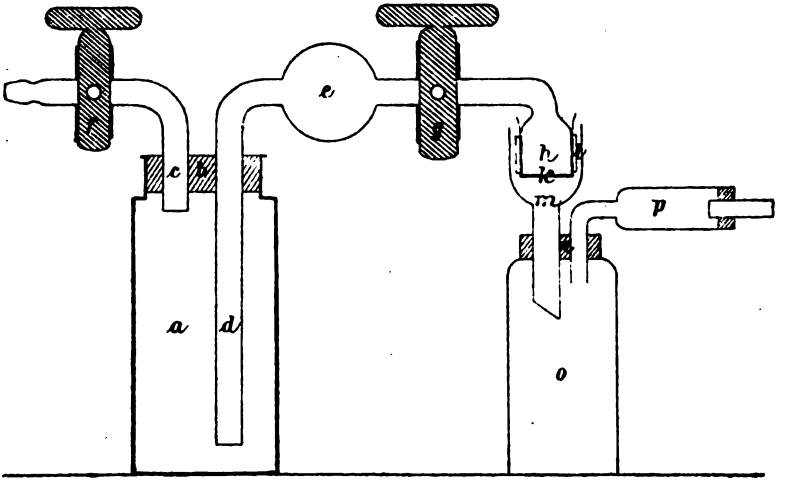


Fig. 1.

Schüttelmaschine angebracht. Neben der Maschine stellte ich mir einen Luftdruckapparat auf.

Um die Filtration zu bewerkstelligen, brauchte ich nur den Luftdruckapparat durch einen Gummischlauch mit dem Hahn *f* in Verbindung zu bringen und den Hahn *g* zu öffnen. Das aus dem Fläschchen *a* mit Salzlösung mitgerissene Salz sammelte sich in der Kugel *e* an, dadurch wurde die Verstopfung des Hahns *g* verhindert. In einigen Secunden hatte ich genügend rein filtrirte Lösung im abgewogenen Wägefläschchen, welches ich dann mit dem Chlorcalciumrohr und dem zugehörigen Glasstopfen zur Wägung brachte.

Digitized by Google

Das Chlorcalciumrohr hatte den Zweck, die bei höherer Temperatur entweichenden und zur Lösung gehörigen Wasserdämpfe zu absorbiren.

Durch Anwendung dieses Apparates vermied ich das Ansetzen des Filtrirapparates nach der Schüttelung, wodurch etwas Zeit in Anspruch genommen wird und die Möglichkeit zu einer Abkühlung der Lösung geboten ist.

Die Buttersäure bezog ich von Kahlbaum. Um selbe auf Reinheit zu prüfen und eventuell zu reinigen, nahm ich 100 *g* Säure, neutralisirte in verdünnter Lösung mit Pottasche; nach Zugabe von 2% der auf 100 *g* Buttersäure berechneten Menge Schwefelsäure destillirte ich im Wasserdampfstrom bis zur neutralen Reaction des Destillats die freigewordene Säure ab.

Nach Zugabe von 96% der berechneten Menge Schwefelsäure und abermaliger Destillation bekam ich die Hauptfraction. Die im Kolben als Salz zurückgebliebenen 2 *g* Buttersäure, mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und abdestillirt, ergaben die dritte Fraction. Aus den Fractionen 1 und 3 stellte ich Silbersalze dar, welche analysirt folgende Resultate ergaben.

Analyse der ersten Fraction:

0·2000 Silbersalz ergab 0·1107 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag.....	55·35%	55·38%

Analyse der letzten Fraction:

0·2100 Silbersalz ergab 0·1163 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·38%	55·38%

Aus der Hauptfraction, welche durch obige Analysen und Siedepunktbestimmung sich als reine Buttersäure erwies, wurden die Barium- und Calciumsalze dargestellt.

Digitized by Google

I. Bariumsalz.

Buttersäure in verdünnter, wässeriger Lösung liess ich einige Tage mit sorgfältig aus Bariumchlorid dargestelltem Bariumcarbonat digeriren und erwärmte schliesslich bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler. Die Lösung des buttersauren Bariums wurde hernach vom Überschuss des Carbonats abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Wegen des in Lösung gegangenen doppeltkohlensauren Bariums wurde das Salz einige Male aus ausgekochtem, destillirtem Wasser umkrystallisirt.

An einem bei 77° mit Wasser, respective mit gesättigter Lösung geschüttelten Salz wurde eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen.

Das Salz, durch rasche Filtration und Abpressen mit Filtrirpapier von mechanisch anhaftender Lösung befreit und zur Wägung gebracht, wurde mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, als solches gewogen und auf wasserfreies Butyrat umgerechnet.

0·6882 *g* Bariumbutyrat gab 0·4607 *g* Sulfat. Umgerechnet auf wasserfreies Salz 0·6150 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba\,C_8H_{14}O_4 + 2\,H_2O$
H_2O.....	10·63%	10·37%

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das Bariumbutyrat bei 77° mit zwei Wasser krystallisirt.

Die Lösungen wurden $1^1/_2$ bis 2 Stunden geschüttelt.

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes geschah in folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in einer Platinschale von bekanntem Gewicht mit Schwefelsäure eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und das Barium als Sulfat bis zur Gewichtsconstanz geglüht und auf Butyrat umgerechnet.

Digitized by Google

Tabelle I *a*.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H_2O.
	der Lösung	des $BaSO_4$	des $BaC_8H_{14}O_4$	
0·0	3·2550	0·6642	0·8865	37·42*
5·5	4·0970	0·8295	1·1071	37·01
11·0	4·9345	0·9905	1·3220	36·59*
28·5	5·7891	1·1495	1·5342	36·05
40·0	4·7974	0·9481	1·2654	35·82*
56·0	4·5910	0·9313	1·2430	37·12
65·5	9·3170	1·9482	2·6002	38·71
70·0	5·7116	1·2228	1·6320	40·00
76·0	8·1175	1·7807	2·3767	41·40

Tabelle I *b*.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H_2O
	der Lösung	des $BaSO_4$	des $BaC_8H_{14}O_4$	
0·4	3·4872	0·7120	0·9503	37·44
5·5	2·8315	0·5725	0·7641	36·96
11·0	4·1364	0·8315	1·1090	36·59
29·3	6·4890	1·2890	1·7204	36·07
40·0	3·8048	0·7525	1·0044	35·86*
54·0	8·6865	1·7495	2·3351	36·76
62·5	9·4978	1·9640	2·6213	38·10*
72·5	6·2853	1·3575	1·8118	40·58
82·0	7·0730	1·5864	2·1173	42·72*

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen habe ich folgende Formeln für die Löslichkeit des buttersauren Bariums gefunden.

Digitized by Google

Von 0°0 bis 40°0:

$$L = 37{\cdot}42 - 0{\cdot}088903 . t + 0{\cdot}0012226 . t^2.$$

Von 40°0 bis 82°0:

$$L = 35{\cdot}86 + 0{\cdot}0259649 (t - 40) + 0{\cdot}0032707 (t - 40)^2.$$

Tabelle II.

Temperatur	Berechnet für je 100	Zu- oder Abnahme für je 10
0·0	37·42	
10·0	36·65	0·077—
20·0	36·12	0·053—
30·0	35·85	0·027—
40·0	35·82	0·003—
50·0	36·44	0·062+
60 0	37·68	0·124+
70·0	39·58	0·190+
80·0	42·13	0·255+

II. Calciumsalz.

Das Calciumbutyrat wurde in analoger Weise wie das buttersaure Barium aus Calciumcarbonat dargestellt. Das buttersaure Calcium bildet kleine, durchsichtige Blättchen mit einem Molekül Krystallwasser. Eine Krystallwasserbestimmung von bei 100° ausgeschiedenen Krystallen ergab folgende Resultate.

0·8425 *g* Salz erlitten beim Trocknen bei 115° einen Verlust von 0·0640 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca C_8 H_{14} O_4 + H_2O$
H_2O.....	7·59%	7·79%

Digitized by Google

Die Bereitung der Lösungen und deren quantitative Bestimmung geschah in derselben Weise, wie beim Bariumsalz. Nur die Bestimmungen oberhalb 100° wurden nach einer Methode, die ich später beschreibe, gemacht.

Tabelle III *a*.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H_2O
	der Lösung	des $CaSO_4$	des $CaC_8H_{14}O_4$	
2·0	7·3460	0·7790	1·2257	20·02
10·5	12·5295	1·2545	1·9737	18·69
25·0	8·4635	0·8025	1·2627	17·53
33·0	8·2970	0·7605	1·1966	16·85
54·0	9·7700	0·8405	1·3225	15·65
63·0	12·2625	1·0410	1·6380	15·41
69·0	8·8415	0·7487	1·1780	15·38
85·5	9·6460	0·8185	1·2877	15·41

Tabelle III *b*.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 H_2O
	der Lösung	des $CaSO_4$	des $CaC_8H_{14}O_4$	
0·0	8·4845	0·9105	1·4326	20·31*
11·5	11·0700	1·1008	1·7321	18·54
20·5	9·3935	0·9075	1·4279	17·92*
35·5	6·0713	0·5537	0·8708	16·72
53·5	7·3542	0·6353	0·9996	15·73
64·0	7·9095	0·6690	1·0526	15·35*
72·0	11·0753	0·9405	1·4798	15·42
83·0	12·3615	1·0402	1·6357	15·25

Digitized by Google

Die Löslichkeitsbestimmungen oberhalb 100° ergaben folgende Zahlen:

Bei 118°0 in 100 Theilen Wasser 18·12.

Bei 127°0 in 100 Theilen Wasser 19·83.

Aus den Zahlen in Tabelle III*b* mit * bezeichnet, berechnete ich die Formel von 0°0 bis 64°0 giltig:

$$L = 20{\cdot}31 - 0{\cdot}135004\,t + 0{\cdot}0008985\,t^2.$$

Tabelle IV.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme für je 1°
0·0	20·31	
10·0	19·05	0·126
20·0	17·97	0·108
30·0	17·07	0·090
40·0	16·35	0·072
50·0	15·81	0·054
60·0	15·44	0·037
70·0	15·34	0·010
80·0	15·34	

Mit der Schüttelmethode konnte ich die Löslichkeit nur bis ungefähr 85° untersuchen, es interessirte mich jedoch wegen der bei 80° wieder zunehmenden Löslichkeit, die Löslichkeitscurve auch oberhalb 100° zu ermitteln. Behufs dessen benützte ich die Methode, die von Étard und Anderen angewandt wurde.

In einem zugeschmolzenen Glasröhrchen hatte ich bei niederer Temperatur gesättigte Salzlösung, deren Salzgehalt ich aus den früheren Untersuchungen kannte. Beim Erwärmen dieses Röhrchens im Glycerinbade wurden wegen der bei steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit Krystalle ausgeschieden. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis zu einem bestimmten Grad, der über 100° lag, löste sich das ausgeschiedene Salz wieder auf. Da ich das Verhältniss von Salz zu Wasser kannte, hatte ich demnach eine Löslichkeitsbestimmung

Digitized by Google

bei der beobachteten Temperatur, bei welcher das Salz gerade in Lösung ging.

Auf diese Weise wurden zwei Bestimmungen ausgeführt. In einem Falle hatte ich eine bei 17° gesättigte Lösung, die auf 100 Theile Wasser 18·12 Theile Salz enthielt. Bei der zweiten Bestimmung war die Lösung bei 3° gesättigt und enthielt auf 100 Theile Wasser 19·83 Theile Salz. Die in beiden Fällen beim Erwärmen ausgeschiedenen Krystalle lösten sich im ersteren Versuch bei 118°, bei der zweiten Bestimmung bei 127°.

Diese Methode eignet sich meiner Beobachtung nach besonders gut für Löslichkeitsbestimmungen von Salzen, die eine steil ansteigende oder absteigende Löslichkeitscurve besitzen, indem eine kleine Temperaturerhöhung oder Erniedrigung einer grösseren Salzmenge entspricht, welche daher gelöst oder ausgeschieden wird. Bei Salzen, die eine geradlinig, annähernd horizontal verlaufende Curve haben, ist die Methode wegen der kleinen Salzmengen, die einem grossen Temperaturunterschied entsprechen, nicht zu empfehlen. Das Verfahren hat den Vortheil, dass man die Versuche auch mit kleinen Quantitäten in den verschiedensten Lösungsmitteln machen und so oft man will, wiederholen kann.

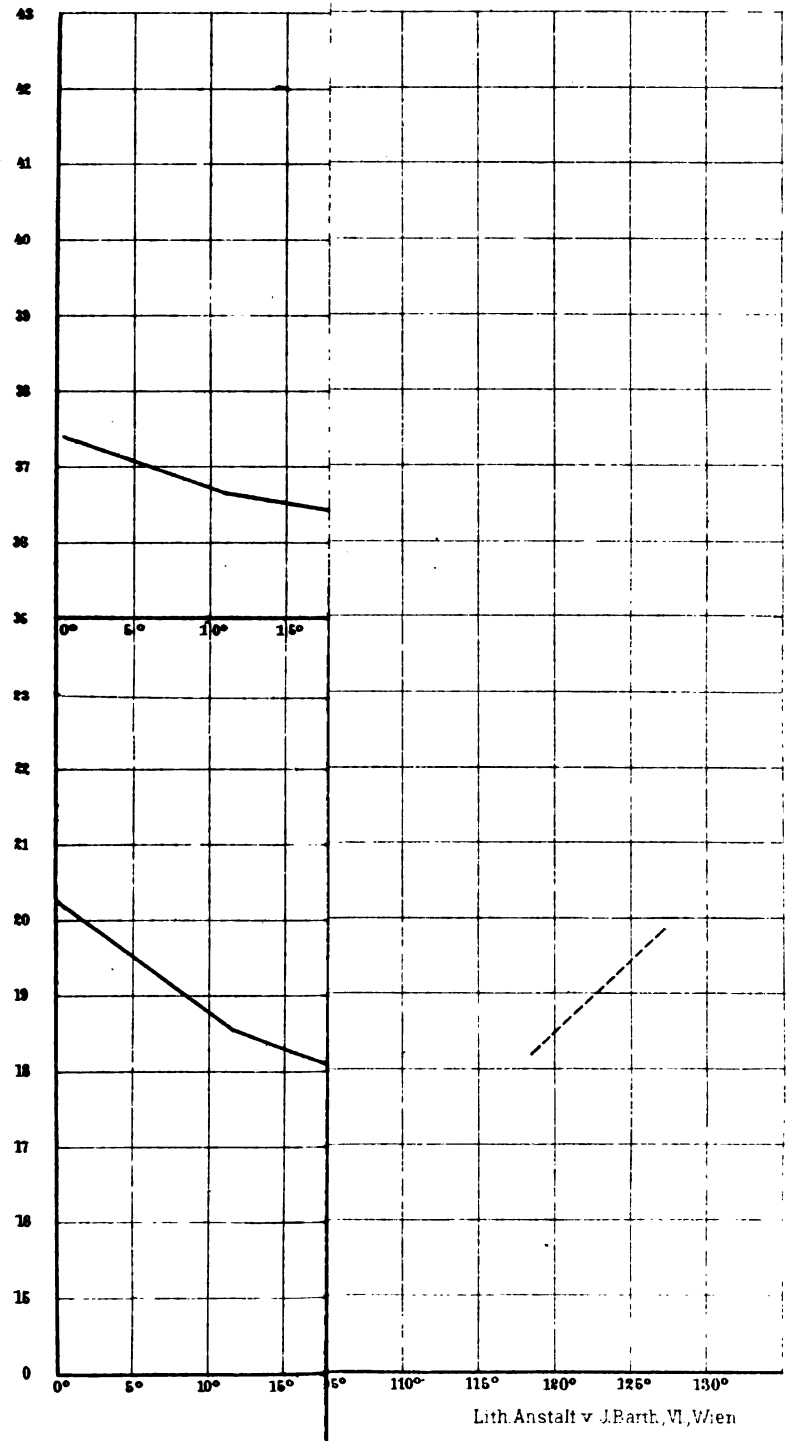
Die kryohydratischen Punkte des Calcium-, wie des Bariumsalzes liegen bei —12°.

Die Angaben von Hecht, Chancel und Parmentier und Grünzweig über die Löslichkeit von buttersaurem Calcium differiren von meinen Bestimmungen nur insoferne, als ich im Allgemeinen eine grössere Löslichkeit beobachtete.

Der Verlauf der Curve stimmt mit den angeführten Angaben überein. Meine Untersuchungen bestätigen daher nochmals das Verhalten des buttersauren Calciums, eine mit steigender Temperatur abnehmende und erst oberhalb 80° wieder ansteigende Löslichkeit zu zeigen. Richtiger gesprochen beziehen sich jedoch alle diese Löslichkeitsuntersuchungen nicht auf Calciumbutyrat, sondern auf das Calciumbutyratmonohydrat. Wie aus den Wasserbestimmungen von Bazone,[1] von

[1] Liebig's Annalen, 165, S. 119.

Digitized by Google



Lith. Anstalt v. J. Barth., VI., Wien

Digitized by Google

Digitized by Google

Hecht und von mir hervorgeht, war bei allen Temperaturen der am Boden liegende Körper das Salz mit einem Molekül Krystallwasser. Die Löslichkeitscurve des reinen Calciumbutyrats ist vorläufig noch unbekannt; sie beginnt bei jener Temperatur, bei welcher das Hydrat sein Krystallwasser verliert. Die andere Löslichkeitscurve gilt in gleicher Weise nur für das Bariumbutyrat mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die Eigenthümlichkeit beider Curven besteht im Minimum der Löslichkeit, welches sie, die eine gegen 70°, die andere gegen 40°, aufweisen. Solche Minima und Maxima treten bei den Calciumsalzen besonders häufig auf. Das bekannteste Beispiel ist das Löslichkeitsmaximum des Gyps bei 35°. Diese Löslichkeitsminima und -Maxima stehen mit der Lösungswärme in einem erkennbaren Zusammenhange. Dieselbe muss bei einem Wendepunkt der Curve gleich Null werden. Speciell für das Calciumsalz ist dies Verhalten von Chancel und Parmentier untersucht worden. In der That fanden sie für Zimmertemperatur eine positive Lösungswärme, was mit der abnehmenden Löslichkeit in Einklang steht. Bei Salzen, die wie gewöhnlich eine aufsteigende Löslichkeitscurve zeigen, ist die Lösungswärme regelmässig negativ.

Es ist noch zu bemerken, dass hier unter Lösungswärme nicht die gewöhnliche (Salz in viel Wasser), sondern die theoretische (Salz in einer fast gesättigten Lösung) zu verstehen ist.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Lieben, für die thatkräftige Unterstützung, die er mir in dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszudrücken.

Digitized by Google

Über das Urson

von

stud. phil. **Wilhelm Heinr. Gintl.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

Trommsdorff hat[1] in den Blättern der Bärentraube *(Arbutus uva ursi)* neben Arbutin einen indifferenten Pflanzenstoff nachgewiesen, den er als Urson bezeichnete. Er erhielt diesen Körper, indem er den in Wasser unlöslichen, durch Chlorophyll grün gefärbten Rückstand des alkoholischen Extractes der Blätter wiederholt mit Äther behandelte, hierauf in kochendem Alkohol löste, siedend heiss filtrirte und die Lösung erkalten liess, wobei er feine Krystalle erhielt, die durch neuerliches Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Entfärbung mit Thierkohle gereinigt wurden.

Er erhielt denselben Körper auch directe, indem er die grob gepulverten Blätter im Mohr'schen Extractionsapparate mit dem gleichen Gewicht Äther extrahirte. Der dunkelgrüne Auszug schied reichliche Mengen eines krystallinischen Pulvers ab, welches durch wiederholtes Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Das in solcher Weise erhaltene Urson beschreibt Trommsdorff als farblose seidenglänzende, feine Nädelchen, geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und Äther. In der Hitze schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen, rissigen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur siedet es und sublimirt scheinbar unzersetzt. Das Urson wird,

[1] Archiv der Pharmacie, LXXX, S. 273.

Digitized by Google

nach Trommsdorff, von Kalilauge weder in der Kälte, noch bei Siedhitze angegriffen. Es färbt concentrirte Schwefelsäure orangegelb, ohne sich vollständig darin zu lösen und wird von rauchender Salpetersäure zu einer klaren gelben Flüssigkeit gelöst, aus der Wasser einen weissen Körper ausscheidet.

Hlasiwetz, welcher das Urson einer Untersuchung unterzogen hat, gibt[1] für die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Präparates die Formel $C_{20}H_{17}O_2$, und führt an, dass dasselbe zwischen 198—200° C. schmelze und krystallinisch erstarre; derselbe macht zugleich aufmerksam, dass das Urson nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem von Schrötter[2] aus der Braunkohle vom Hart dargestellten, Hartin genannten, harzartigen Körper sehr nahe übereinstimme.

Endlich haben Rochleder und Tonner[3] aus den Blättern einer neuholländischen *Epacris*-Art einen Körper isolirt, welchen sie als mit dem Urson identisch ansehen und für denselben die Formel $C_{20}H_{16}O_2$ (Äquivalentformel), das ist also $C_{10}H_{16}O$ aufstellen.

Bei dieser verhältnissmässig mangelhaften Kenntniss des ziemlich leicht zugänglichen Körpers schien es von Interesse, eine neuerliche Untersuchung des Ursons in Angriff zu nehmen. Das Material wurde von E. Merk in Darmstadt bezogen. Dasselbe war als Urson puriss. bezeichnet. Der Schmelzpunkt zeigte eine auffällige Abweichung gegenüber der Angabe Hlasiwetz, indem derselbe bei 264—266° C. gefunden wurde (Hlasiwetz 198—200° C.). Wiederholte Krystallisation aus kochendem Alkohol bewirkte keine wesentliche Änderung des Schmelzpunktes.

Verschiedene nacheinander ausfallende Fractionen verflüssigten sich bei 264—265° C., 265—266° C., 263—264° C. Immer ist vor dem Schmelzen deutliche Sinterung und zugleich starke Braunfärbung zu beobachten.

Diese auffällige Abweichung gegenüber der Angabe von Hlasiwetz liess es zweckmässig erscheinen, Materiale von

---

[1] Sitzungsber. der k. k. Akademie der Wiss. in Wien, Bd. XVI, 293.

[2] Poggendorf's Annalen, LIX, 46.

[3] Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. in Wien, LIII, II. Abth. 519.

Digitized by Google

anderer Provenienz ebenfalls zu untersuchen und ich habe desshalb auch Urson von Trommsdorff in Erfurt auf seinen Schmelzpunkt geprüft, wobei sich vollständige Übereinstimmung mit dem vorbeschriebenen ergab. Auf meine Anfrage theilte mir Herr E. Merk das Verfahren, nach dem er das mir übersandte Urson aus den Blättern von *Arbutus uva ursi* dargestellt hatte, mit. Es stimmt dasselbe im Wesentlichen mit dem von Trommsdorff beschriebenen überein. Auch Herr Merk hat den Schmelzpunkt 263° C. beobachtet und bemerkt ausdrücklich, dass er aus dem ihm zur Verfügung stehenden Rohmateriale keinen Körper von niedrigerem Schmelzpunkt gewinnen konnte.

Zur Analyse wurde die Substanz noch wiederholt auf Alkohol umkrystallisirt:

I. 0·2454 *g* Substanz bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·7079 *g* Kohlensäure und 0·2404 *g* Wasser.

II. 0·21375 *g* Substanz bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·61825 *g* Kohlensäure und 0·21075 *g* Wasser.

III. 0·2750 *g* Substanz bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet gaben 0·7931 *g* Kohlensäure und 0·2687 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $Cl_{10}H_{16}O$
	I.	II.	III.	
C	78·67	78·88	78·65	78·94
H	10·88	10·95	10·80	10·52

Wie aus obigen Zahlen hervorgeht, berechnet sich daher für Urson die empyrische Formel $C_{10}H_{16}0$. Die Bestimmung des Moleculargewichtes wurde auf kryoskopischem Wege im Eykmann'schen Depressimeter ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

Digitized by Google

Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Molecul.-Gew. für die Constante $T = 70$
des Lösungsmittels	der Substanz			
12·72 *g*	0·0844 *g*	0·663	0°09	515
12·72	0·211	1·658	0·25	463
12·72	0·3775	2·967	0·465	446·6
12·72	0·6216	4·886	0·766	446·5

Es ergibt sich sonach für Urson eine Molecularformel, die dreimal so gross ist, als die aus den Analysen berechnete. Demnach die Formel $C_{30}H_{48}O_3$ (Moleculargewicht = 456). Das aus Weingeist ausgeschiedene Urson verwittert an der Luft. Es wurde daher der Verlust beim Trocknen bei 110° C. ermittelt.

I. 0·2254 *g* Substanz, bald nach dem Entfernen aus der Mutterlauge gewogen, verloren bei 110° C. 0·0177 *g*.

II. 0·2946 *g* Substanz des käuflichen Präparates verloren bei 110° C. 0·0196 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		berechnet für:
	I.	II.	$C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O$
Wasser . . .	7·84	6·65	9·18

Es scheint demnach der Körper mit zwei Molekülen Krystallwasser anzuschiessen.

Um jeden Irrthum auszuschliessen und festzustellen, ob der Gewichtsverlust wirklich auf Wasserabgabe, und nicht etwa auf Alkohol zurückzuführen ist, wurde die Substanz im lufttrockenen Zustande verbrannt; die Analyse führte in Folge des Umstandes, dass der Körper offenbar sehr rasch einen Theil seines Wassers verliert, nicht zu Zahlen, die scharf zur Formel des Ursons + $2H_2O$ stimmen, doch ist durch dieselbe die Gegenwart von Krystallalkohol ausgeschlossen.

Digitized by Google

0·2634 *g* Substanz gaben 0·7149 *g* Kohlensäure und 0·2405 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_3+2H_2O$
C.....	74·03	73·17
H.....	10·14	10·57

Die Substanz ist, wie schon ihr Verhalten bei der Schmelzpunktbestimmung zeigt, in der Hitze relativ leicht zersetzbar, nicht unzersetzt flüchtig und auch nicht sublimirbar. In Bezug auf das Verhalten gegen Lösungsmittel ergab sich Folgendes:

Alkohol löst in der Kälte kaum, merklich leichter bei Kochhitze. Die siedendheisse Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil des gelösten Ursons in Form einer gelatinösen Masse aus. Wird diese mit der Lösung abermals gelinde erwärmt, so löst sie sich vollständig und die eben nur bis zur wiedererfolgten Lösung erwärmte Flüssigkeit scheidet nunmehr das Urson in Form von feinen, nadelförmigen Krystallen aus.

Aceton löst sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer. Die Substanz quillt in der Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der heiss bereiteten Acetonlösung fällt das Urson krystallinisch aus.

Essigäther und Eisessig lösen Urson auf, beim Erkalten der heissbereiteten Lösung erstarrt dieselbe gelatinös.

In Chloroform ist es schwer unter vorausgehender geringer Quellung löslich.

Benzol und Petroläther lösen schwer ohne Quellung.

Toluol, Xylol und Cumol lösen es in der Wärme leicht, die heiss bereiteten Lösungen erstarren beim Erkalten gelatinös.

Ähnlich verhält sich Naphtalin. Die Lösung gelatinirt bereits vor dem Erstarren des Lösungsmittels.

Warmes Phenol und Pyridin, letzteres schon in der Kälte, nehmen viel von der Substanz auf.

In Wasser ist das Urson vollständig unlöslich, ebenso in wässerigen Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangegelber Färbung, die allmälig dunkelbraun wird. Concen-

Digitized by Google

trirte Salpetersäure löst in der Wärme unter Entwicklung von geringen Mengen von braunen Dämpfen. Aus der Lösung fällt durch Wasser ein weisser, amorpher Körper, der stickstofffrei ist.

Das Urson zeigt eine charakteristische Reaction. Wird dasselbe in Essigsäureanhydryd gelöst und nach dem Erkalten mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so tritt eine schön rothe Färbung ein, welche rasch in violett, dann durch blau in grün übergeht. Setzt man nach dem Zusatz der Schwefelsäure einen Tropfen Wasser zu, so schlägt die rothe Färbung sofort in grün um. Nach längerem Stehen wird die Lösung missfärbig. Die gleiche Reaction zeigt das von Goldschmiedt und Jahoda dargestellte Gentiol,[1] von dem mir Herr Prof. Goldschmiedt eine kleine Probe zur Verfügung gestellt hat. Dieser Körper scheint dem Urson, mit dem es die gleiche Molecularformel hat, sehr nahe zu stehen.

Ohne Zweifel ist die Reaction des Cholesterins von Salkowsky und die von Vesterberg[2] für das Amyrin, sowie endlich die von Likiernik[3] für das Lupeol angegebene Farbenreaction, welche in Chloroformlösung auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht, mit der beschriebenen Ursonreaction übereinstimmend. Thatsächlich gibt das Cholesterin auch bei Abwesenheit von Chloroform mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die gleiche Reaction.

Dieselbe Reaction kommt, wie L. Storch[4] nachgewiesen hat, verschiedenen Harzsäuren zu. Eine weitere charakteristische Farbenreaction zeigt das Urson gleichfalls übereinstimmend mit dem Cholesterin, dem Gentiol und der Abietinsäure[5] beim Verdampfen mit Eisenchlorid und Salzsäure, wobei der ungelöst bleibende Antheil sich intensiv blau färbt.

Um einen Einblick in die chemische Natur des Ursons und zunächst Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Function der

---

[1] Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. in Wien B. C, Abth. II.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XX, S. 1242.

[3] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XXIV, S. 183.

[4] Berichte der österr. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie, B. IX, 1887, S. 93.

[5] Nach mündlicher Mittheilung meines Collegen H. Mach.

Digitized by Google

Sauerstoffatome zu gewinnen, wurde versucht, ein Oxim herzustellen, jedoch trotz wiederholter Versuche mit negativem Resultate.

Ebensowenig gelang die gleichfalls wiederholt versuchte Darstellung eines Phenylhydrazons. Die Prüfung im Zeisel'schen Apparate ergab ferner die Abwesenheit von Methoxylgruppen.

Behufs Nachweisung von Hydroxylgruppen wurden 2 *g* Urson mit 2 *g* geschmolzenem Natriumacetat und einem Überschusse von Essigsäureanhydrid durch zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Product wurde aus Alkohol krystallisirt und in Form von zarten, weissen Nadeln erhalten, die sich in Äther und kaltem Alkohol leicht löslich erwiesen. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 264° C.

Bei einem zweiten Versuche wurden gleichfalls 2 *g* Urson in derselben Weise, jedoch durch 30 Stunden am Rückflusskühler mit Essigsäureanhydrid gekocht und hiebei ein Product erhalten, das sich mit dem vorbeschriebenen in jeder Beziehung gleichartig erwies.

Die Elementaranalyse dieser beiden Producte führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·1997 *g* Substanz bei 110° C. getrocknet gaben 0·5652 *g* Kohlensäure und 0·1823 *g* Wasser.
II. 0·2138 *g* Substanz bei 110° getrocknet gaben 0·6025 *g* Kohlensäure und 0·1936 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{47}O_3(C_2H_3O)$	$C_{30}H_{46}O_3(C_2H_3O)_2$
C	77·18	76·85	77·10	75·55
H	10·04	10·06	10·04	9·63

Digitized by Google

Es liegt nach obigen Zahlen daher unbedingt ein Monoacetylproduct vor.

I. 0·2347 *g* Substanz verloren bei 110° C. getrocknet 0·0350 *g* an Gewicht.

II. 0·2502 *g* Substanz verloren bei 110° C. getrocknet 0·0364 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{47}O_3(C_2H_3O)+5H_2O$
	I.	II.	
H_2O.....	15·5	14·5	15·30

Es wurde weiters die Einführung von Benzoylgruppen versucht. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Ursон mit 7·4 *g* Benzoesäureanhydrid und benzoesauerem Natrium durch mehrere Stunden im Ölbade auf 250° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt und nach sorgfältigem Waschen der in Wasser unlösliche Theil in Äther gelöst. Die ätherische Lösung liefert auf Zusatz von Wasser und Alkohol einen flockigen, schwachgelb gefärbten Niederschlag, der vollständig amorph war und nach dem Trocknen ein gelblich gefärbtes Pulver darstellte. Krystallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Der Schmelzpunkt des Körpers wurde bei 214° C. gefunden. Die Elementaranalyse des bei 110° C. getrockneten Productes ergab:

0·2367 *g* Substanz gaben 0·6885 *g* Kohlensäure und 0·2029 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{47}O_3(C_7H_5O)$
C.....	79·32	79·28
H	9·52	9·52

Das Urson enthält demnach eine Hydroxylgruppe und die Formel kann $C_{30}H_{47}O_2(OH)$ geschrieben werden.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt das Urson schon in der Kälte ziemlich energisch, doch resultiren hiebei schmierige

Digitized by Google

Producte. Ebensowenig konnte bei dem Versuche der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Lösung von Urson in Phosphoroxychlorid, wobei gleichfalls schon in der Kälte eine heftige Reaction auftritt, ein brauchbares Reactionsproduct erhalten werden.

Brom wirkt in Schwefelkohlenstofflösung auf Urson ziemlich energisch unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Da der Versuch der Herstellung eines Bromproductes auf diesem Wege eine sehr weitgehende Aufnahmsfähigkeit des Ursons für Brom erkennen liess, wurde ein Versuch der directen Einwirkung von Brom auf Urson ausgeführt. Hiebei resultirt unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein braungelb gefärbter, amorpher Körper, der im Vacuum bei 56° C. getrocknet, der Analyse zugeführt wurde.

0·4350 *g* Substanz lieferten 0·6160 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden
Br	60·26

Oxydationsversuche.

0·5 *g* Urson wurden in Wasser suspendirt und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Verbrauch von 25 cm^3 einer 6% Permanganatlösung wurde die Oxydation unterbrochen, der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, gewaschen, in schwefliger Säure gelöst, wobei ein weisser Körper zurückblieb, der sich als unverändertes Urson erwies. Die von Braunstein befreite Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther liess jedoch beim Verdunsten keinen Rückstand.

Besser lässt sich Urson, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydiren und resultiren hiebei Körper von ausgesprochen saurer Natur, welche freilich leider auch keine Neigung zur Krystallisation zeigten. Nach Verbrauch von zwei Theilen Chromsäure auf einen Theil Urson erfolgte bei Wasserbadtemperatur weitere Reduction der Chromsäure nur mehr sehr träge. Es wurde daher der Versuch unterbrochen, der grösste Theil

Digitized by Google

des Eisessigs abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Hiebei schied sich eine flockige, amorphe Masse aus, die abfiltrirt und gewaschen wurde. In Natriumcarbonatlösung löst sie sich grösstentheils auf. Aus der erhaltenen alkalischen Lösung wurde die Substanz durch Zusatz von Salzsäure wieder gefällt, der Niederschlag durch mehrmaliges Auflösen in Sodalösung und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt und schliesslich gründlich gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Substanz bildet ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist.

Die Schmelzpunkte von Präparaten verschiedener Darstellung variirten zwischen 178° und 210° C. Die Analysen schwankten zwischen 69·76% und 70·86% im Kohlenstoff- 8·33% und 8·25% im Wasserstoffgehalt. Die Substanz ist daher gewiss nicht ganz rein. Die Analysen lassen aber vermuthen, dass vier Sauerstoffatome eingetreten sind, indem sich für die Formel $C_{30}H_{40}O_7$ berechnen: 70·31% Kohlenstoff und 7·81% Wasserstoff; für $C_{30}H_{42}O_7$: 70·03% Kohlenstoff und 8·17% Wasserstoff. Brauchbare Salze konnten nicht erhalten werden.

Von schmelzendem Ätzkali wird das Urson wohl zersetzt, jedoch erst bei sehr hoher Temperatur. Aus der angesäuerten Lösung nimmt Äther eine geringe Menge eines Körpers auf, der nach dem Verdunsten des Äthers als amorphe Masse zurückbleibt. Das Reactionsproduct entsteht in sehr geringer Menge und ist zur Untersuchung nicht einladend.

Reductionsversuche.

Zunächst wurde die Einwirkung von metallischem Natrium auf Urson in Xylollösung versucht. Es wurden 0·5 *g* Urson in Xylol gelöst und mit Natriumdraht in der Hitze behandelt. Hiebei wurde jedoch keinerlei Reaction wahrgenommen. Auch auf in Amylalkohol gelöstes Urson wirkt Natrium in der Kochhitze nicht ein.

Nach dem Abtreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf bleibt ein Rückstand, welcher nach mehrmaligem Umkrystalli-

Digitized by Google

siren aus Alkohol nur unverändertes Urson lieferte. Natriumamalgam ergab auch nach mehrtägigem Kochen alkoholischer Ursonlösung mit demselben kein Reductionsproduct. Das ganze Urson konnte aus der Lösung wiedergewonnen werden.

Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor erwies sich etwas reactionsfähiger. Es wurde 1 *g* Urson mit 15 cm^3 concentrirter Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von circa 1 *g* amorphen Phosphors im zugeschmolzenen Rohre durch sechs Stunden auf 180° C. erhitzt. Hiebei hatte sich an der Röhrenwand eine braune, harzige Masse abgelagert. Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen, dann in Äther gelöst und die ätherische Flüssigkeit zur Entfernung des freien Jods mit wässeriger schwefliger Säure geschüttelt. Die Ätherlösung hinterlässt ein anfangs klebrig zähes, später erhärtendes, braun gefärbtes Harz. Es wurde daher die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure noch ein zweites Mal in gleicher Weise, jedoch bei höherer Temperatur vorgenommen.

1 *g* Urson wurde unter Zusatz von circa 1 *g* amorphen Phosphor und 15 cm^3 Jodwasserstoffsäure eingeschmolzen und durch 20 Stunden auf 360° C. erhitzt. Nach dem Eröffnen des Rohres, in dem ein sehr hoher Druck herrschte, zeigte sich die feste Substanz vollständig verschwunden und auf der wässrigen Jodwasserstoffsäure war eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit. Dieselbe wurde nach dem Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser und Entfernen des freien Jods mittelst wässeriger schwefliger Säure durch Ausschütteln in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbgefärbtes, petroleumartig riechendes Öl, das zum Zwecke der Reinigung mit Wasserdämpfen abgetrieben und aus dem Destillate mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde nach dem theilweisen Verdunsten des Äthers über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Äther abdestillirt. Das so gewonnene Öl erscheint gelb gefärbt und hat einen specifischen Petroleumgeruch. Es siedet bei circa 247° C. Die Bestimmung des Siedepunktes wurde in einem Glasröhrchen vorgenommen. Zur Vermeidung eines Siedeverzuges wurde ein feiner Platindraht in die Flüssigkeit getaucht. Die Erwärmung geschah im Schwefelsäurebade.

Digitized by Google

Versuche, von dem Öle auf diesem Wege grössere Mengen zu erhalten, scheiterten leider daran, dass mehrfach mit dem Reactionsgemisch beschickte Röhren trotz wiederholten Öffnens dem enormen Druck nicht Stand hielten.

Bei der Destillation des Ursons mit Zinkstaub scheint dasselbe ölige Reductionsproduct wie bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure im Rohre zu entstehen. Zur Gewinnung grösserer Mengen wurden successive 90 *g* Urson in Antheilen zu je 5 *g* im Wasserstoffstrom über Zinkstaub destillirt. Bei Einhaltung relativ niedriger Temperaturen und langsamem Gange des Wasserstoffstromes destillirte ohne beträchtliche Schwärzung des Röhreninhaltes ein ziemlich dünnflüssiges Öl von petroleumartigem Geruche über, welches eine lichtgelbe Färbung und eine grünliche Fluorescenz zeigt.

Die Ausbeute an diesem Öl ist indessen ziemlich gering. Zur Reinigung wurde das Öl mit Wasserdampf abgetrieben und dem Destillate mit Äther entzogen; die ätherische Lösung nach dem Abdunsten der Hauptmasse des Äthers mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Nach dem vollständigen Abdestilliren des Äthers wurde das Öl durch längere Zeit in der aufsteigenden Retorte mit Natrium erhitzt und endlich im Vacuum abdestillirt, wo es bei 20 *mm* Druck zwischen 180—190° C. vollständig überdestillirte. Beim Erhitzen unter normalem Atmosphärendruck beginnt das Öl bei 194° C. zu sieden, wobei ein geringer Theil unter fortwährend raschem Ansteigen des Thermometers abdestillirt. Der Siedepunkt steigt bis 256° C. und innerhalb der Temperaturgrenzen von 256—267° C. destillirt die Hauptmasse des Öls ab. Das so gewonnene Öl ist aussser in Äther leicht in Benzol und Chloroform, dagegen etwas schwerer in Alkohol löslich.

Die mit demselben ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate.

I. 0·2119 *g* Substanz gaben 0·6795 *g* Kohlensäure und 0·2059 *g* Wasser.

II. 0·2153 *g* Substanz gaben 0·6917 *g* Kohlensäure und 0·2148 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	87·45	87·61
H	10·79	11·08

Nach nochmaligem Kochen des Öles mit Natrium und abermaligem Destilliren ergab die Analyse:

0·2308 *g* Substanz gaben 0·7433 *g* Kohlensäure und 0·235 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	87·83
H	11·33

Nach abermaligem Kochen mit Natrium und Abdestilliren des Öles ergab die Analyse:

0·1803 *g* Substanz gaben 0·5815 *g* Kohlensäure und 0·1857 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_5H_8
C	87·95	88·23
H	11·45	11·76

Der letzte Rest von Sauerstoff scheint schwer aus der Verbindung abscheidbar zu sein.

Eine Moleculargewichtsbestimmung des Öles, welche nach der kryoskopischen Methode im Beckmann'schen Apparate unter Verwendung von Krystallbenzol als Lösungsmittel ausgeführt wurde, lieferte folgende Resultate.

	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Mol.-Gew. für die Constante $T = 49$
	des Lösungsmittels	der Substanz			
1	13·43 *g*	0·1605 *g*	1·19	0°301	194·8
2	13·43	0·442	3·29	0·79	204
3	13·43	0·687	5·11	1·194	209

Digitized by Google

Es lässt sich aus diesen Zahlen daher der Schluss ziehen, dass das Moleculargewicht dem dreifachen der obigen einfachsten Formel, d. i. $C_{15}H_{24}$ (Moleculargewicht = 204) gleich zu setzen ist und dass demnach das untersuchte Öl die Zusammensetzung eines Sesquiterpens hat.

Von bemerkenswerthen Eigenschaften dieses Öles wäre anzuführen, dass dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure versetzt eine schön rothe Färbung zeigt. Löst man das Öl in Essigsäureanhydrid und setzt zu dieser Lösung einen Tropfen Schwefelsäure, so tritt sofort eine dunkelbraune Färbung ein.

Das Öl dreht die Polarisationsebene schwach nach rechts. Von einer genaueren Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde abgesehen, da die Substanz nicht genügend rein war.

Es wurde — allerdings nur in sehr kleinem Massstabe — versucht, aus diesem Öle ein Chlorhydrat, ein Bromadditionsproduct und ein Nitrosat darzustellen und hiebei die von Wallach empfohlenen Verfahren eingeschlagen. Ich habe in allen Fällen eine Einwirkung constatiren können, doch waren die Reactionsproducte flüssig, wie dies ja auch bei anderen Sesquiterpenen der Fall ist. Ich betrachte diese Versuche nicht als endgiltige, theile aber meine Beobachtungen mit, weil aus Mangel an Materiale die Versuche mit grösseren Substanzmengen nicht wiederholt werden konnten.

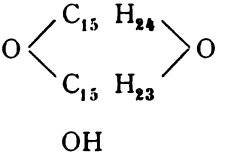
Auf Grund der mitgetheilten Versuche dürfte es gestattet sein, über die Constitution des Ursons nachstehende Ansicht vermuthungsweise zum Ausdrucke zu bringen

Das Urson hat die Formel $C_{30}H_{48}O_3$. Von den drei Sauerstoffatomen gehört Eines einer Hydroxylgruppe an, die anderen beiden sind weder Aldehyd noch Ketonsauerstoffe, denn es gelingt nicht, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, was es wahrscheinlich macht,

Digitized by Google

dass im Urson zwei Moleküle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verknüpft sind, so dass man zu folgender Structurformel des Ursons gelangen würde:



Digitized by Google

Zur Analyse der ätherischen Öle

von

Rudolf Benedikt und **Hugo Strache.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1893.)

Die Analyse der ätherischen Öle, die Prüfung derselben auf ihre Reinheit und ihren Werth unterliegt bekanntlich bedeutenden Schwiergkeiten. Da eine quantitative Trennung dieser Öle oder Ölgemische in ihre einzelnen Bestandtheile, d. i. in Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, in Terpene, Äther von Phenolen, Aldehyde, Ketone, Campherarten u. s. w. bisher nicht möglich ist, erschien auch hier, wie bei der Untersuchung der Fette und Wachsarten die Anwendung der »quantitativen Reactionen« angezeigt. Hat man mittelst derselben gefunden, wie viel Jod ein bestimmtes Öl im reinen Zustande addirt, oder wie viel Methoxyl es enthält, so wird es einerseits leichter gelingen, ein bestimmtes Öl zu identificiren, anderseits wird z. B. der Fabrikant die Wirkungsweise gewisser Reinigungsmethoden an der Zu- oder Abnahme dieser Zahlen erkennen können.

In der That hat schon A. Kremel[1] mit der Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen der ätherischen Öle diesen Weg betreten, und Benedikt und Grüssner[2] sind mit der Ermittlung der Methylzahlen gefolgt. Leider ist es bei einer Reihe von Ölen sehr schwer, constante Verseifungs- und Jod-

[1] Pharmaceut. Post, 1888, 21, 789.

[2] Chemiker-Zeitung, 1889, 671.

Digitized by Google

zahlen zu erhalten, so dass diese Reactionen nur in einzelnen Fällen sichere Auskunft geben. Lassen sich nun auch die Methylzahlen ganz scharf bestimmen, so sind sie doch allein nicht immer hinreichend, die berührten Fragen zu entscheiden. Daraus ergab sich dem Einen von uns der Wunsch, neue quantitative Reactionen speciell für die ätherischen Öle aufzufinden, besonders aber den quantitativen Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieselben zu studiren und dadurch ein Mass für ihren Gehalt an Aldehyden und Ketonen zu gewinnen.

Nachdem nun Strache,[1] welcher mit dieser Vorarbeit betraut worden war, eine exacte Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes ausgearbeitet hatte, konnten wir endlich daran gehen, die Carbonylzahlen der ätherischen Öle zu bestimmen, wobei wir unter »Carbonylzahl« den in Zehntelprocenten ausgedrückten Gehalt an Carbonylsauerstoff verstehen.

Zur Bestimmung der Carbonylzahl wurde das ätherische Öl in verschlossenem Wägefläschchen abgewogen, mit Alkohol in ein 100 cm^3-Kölbchen gespült und mit den wässerigen Lösungen von gewogenen Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natrons vermischt. Die in Reaction zu bringenden Quantitäten sind von der vermutheten Grösse der Carbonylzahl abhängig.

Ist die Carbonylzahl gross, etwa über 40, so nimmt man 0·5—1·2 g Substanz und die gleiche bis $1^1/_2$-fache Menge Phenylhydrazinchlorhydrat.

Liegt die Carbonylzahl zwischen 10 und 40, so verwendet man 1—2 g Substanz und die halbe bis gleiche Menge Phenylhydrazinchlorhydrat.

Liegt die Carbonylzahl unter 10, dann kann man 0·5 g Phenylhydrazinchlorhydrat auf 2—5 g Substanz einwirken lassen.

Vom essigsauren Natron, welches man am besten in einer zehnprocentigen wässerigen Lösung vorräthig hält, nimmt man in allen Fällen einundeinhalbmal so viel als vom Phenylhydrazinchlorhydrat.

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, 12, 424 und 1892, 13, 311.

Digitized by Google

Man erwärmt die Mischung in dem nur etwa zu zwei Drittheilen gefüllten Kölbchen eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, wobei man zu starkes Sieden des Kolbeninhaltes vermeidet, lässt erkalten und verdünnt mit Wasser auf 100 cm^3, wobei sich das Hydrazon sammt dem unverändert gebliebenen Antheile des Öles entweder flüssig oder in Form krystallinischer Flocken farblos bis orangegelb abscheidet. Man filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und oxydirt 50 cm^3 des Filtrates in der von Strache eingehend beschriebenen Weise mit Fehling'scher Lösung.

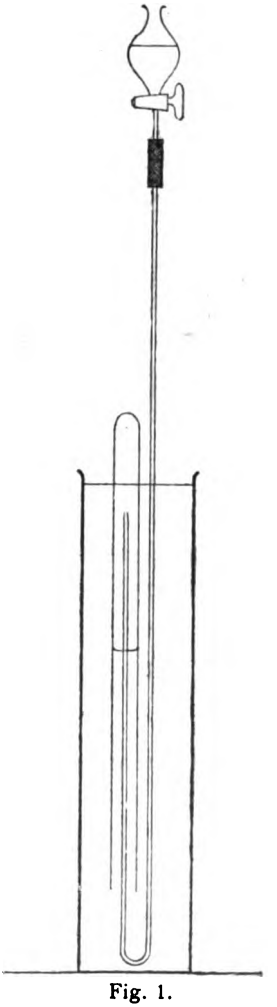


Fig. 1.

Hat man mehrere Carbonylzahlen hinter einander zu bestimmen, so kann man, um das gesonderte Abwägen des Phenylhydrazinchlorhydrates zu ersparen, eine circa fünfprocentige Lösung des Salzes herstellen und deren Titer durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung und Messen des entwickelten Stickstoffs ermitteln, wobei man genau so wie bei der Bestimmung der Carbonylzahl vorgeht. Doch muss auch zur Herstellung dieser Lösung gereinigtes, namentlich anilinfreies Phenylhydrazinsalz verwendet werden, da Anilin unter Umständen mit dem Carbonylsauerstoff in Reaction tritt.

Bisher wurde das Volumen des Stickstoffs stets in mit Wasser- und Benzoldampf gesättigtem Zustande gemessen. Da das Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr hohe Tension zeigt, so halten wir es nun für zweckmässiger, dasselbe vor der Messung zu eliminiren.

Digitized by Google

Dies geschieht in folgender Weise:

Man bringt in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder (siehe Fig. 1), welcher nahezu dieselbe Höhe hat, wie das Messrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 *mm* weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen kürzerer Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Centimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 *cm* über der Wasseroberfläche hervor und ist mittelst eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Messröhre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man lässt nun etwa 200 cm^3 Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fliessen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahl herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Messrohr verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 cm^3 Wasser und hebt das Messrohr aus dem engen Cylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

Dass sich das Benzol auf diese Weise vollständig verdrängen lässt, hat eine Reihe von Versuchen ergeben, bei welchen ein über Wasser gemessenes Volumen Luft durch Einbringen von einigen Cubikcentimetern Benzol in das Messrohr zunächst mit Benzoldampf gesättigt und dann mit Alkohol und Wasser in der beschriebenen Weise gewaschen wurde. Die auf 0° C. und 760 *mm* Barometerstand reducirten Gasvolumina waren vor und nach dem Zusatz von Benzol und dem darauffolgenden Waschen bis auf die Ablesefehler genau gleich.

Doch sind die meisten der in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen noch in der älteren Weise, somit unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes ermittelt.

Die angegebenen Carbonylzahlen stellen stets das Mittel aus mindestens zwei Bestimmungen dar, die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen übersteigen selten 1—2 Einheiten.

Digitized by Google

Zum Schlusse sei den Firmen Heinrich Hänsel in Pirna Schimmel & Co. in Leipzig und Metzner & Otto in Leipzig, welche uns in bereitwilligster Weise zum Theil ganz frisch destillirte Proben ihrer Öle zur Verfügung stellten, der beste Dank ausgesprochen.

Carbonylzahlen der ätherischen Öle.

(Gehalt an Carbonylsauerstoff in Zehntelprocenten.)

Namen	Carbonylzahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Anisöl, russisch, M. & O...	2·3			flüssig, gelblich
Angelicaöl, M. & O.....	2·5			
Angelicaöl aus den Wurzeln, M. & O.....	0·9			flüssig, gelb
Bajolaöl, M. & O.....	5·1			flüssig, dunkelgelb
Bergamotteöl, M. & O.....	2·1			flüssig, grünlichgelb
Cajeputöl, M. & O.	1·8			flüssig, gelb
Calmusöl, M. & O.....	5·7			flüssig, braungelb
Cedernholzöl, M. & O.....	0·9			flüssig, gelb
Citronellöl, M. & O.....	9·9		9·2	
» H. H.	15·0	Citronellaldehyd $C_{10}H_{18}O$	14·5	flüssig, orangegelb
» rectific., H. H. .	15·5		15·0	
Melissenöl, Ceylon, Sch. & Co.	12·6		12·1	
Citronenöl, M. & O.....	4·9			
» Messina I., Sch. & Co.	3·9			
Citronenöl, Messina II., Sch. & Co.	4·4			dickflüssig, gelb
Citronenöl, Prima Messina, H. H.	4·5			
Citronenöl, terpenfrei, H. H.	51·3			
Cubebenöl, M. & O.....	1·4			flüssig, gelb

Digitized by Google

Namen	Carbonyl-zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Cuminöl, Sch. & Co.	51·8	Cuminol $C_{10}H_{12}O$	47·9	flockig, gelb
» H. H.	45·2		41·8	krystallinisch, hochgelb
» terpenfrei, H. H. .	96·7		89·4	flockig, gelb
Fenchelöl, M. & O.	2·6	Fenchon $C_{10}H_{16}O$	2·5	flüssig, gelb
» Ia., aus Samen, Sch. & Co.	2·5		2·4	
Fenchelöl, terpenfrei, H. H.	2·3		2·2	
» aus Samen, H.H.	2·9		2·7	
Krausemünzöl, M. & O. ...	36·7	Krausemünz-Carvol $C_{10}H_{14}O$	34·4	krystallinisch, hochgelb
» Sch. & Co..	48·2		45 1	
» H. H.	33·3		30·9	
» terpenfrei, H. H.	39·6		37·2	
Kümmelöl, aus holländisch. Samen, M. & O.	42·0	Carvol $C_{10}H_{14}O$	39·3	krystallinisch, gelb
Kümmelöl, doppelt rectif., aus holländisch. Samen, Sch. & Co.	33·6		31·5	
Kümmelöl, doppelt rectif., aus holl. Samen, H. H..	38·3		35·9	
Kümmelöl, terpenfrei, H. H.	61·1		57·3	krystallinisch, orangegelb
Carvol, H. H.....	84·0		78·8	
Carven, Kümmelöl f. Seifen, H. H.	1·3		1·2	flüssig, gelb
Macisöl, M. & O.	1·4			flüssig, hellgelb
Maticoöl, M & O.	2·5			flüssig, dunkelgelb
Mandelöl, bitteres, rectif., H. H.	147·5	Benzaldehyd C_7H_6O	97·7	flockig, weiss
Mandelöl, bitteres, blausäurefrei, H. H.	147·7		97·8	
Bittermandelöl, künstlich, H. H.	145·3		96·2	

Digitized by Google

Namen	Carbonyl-zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Nelkenöl, M. & O.	5·9			flüssig, orange
Pfeffermünzöl, superfein, rect., deutsch, H. H. ...	6·8			
Pfeffermünzöl, Mitcham, M. & O.	23·9			
Pfeffermünzöl, Mitcham, naturell, H. H.	13·7			
Pfeffermünzöl, Mitcham, rectificirt, Sch. & Co. ..	20·3			
Pfeffermünzöl, Mitcham, rectificirt, H. H.	11·9			
Pfeffermünzöl, Mitcham, doppelt rect., H. H.	13·4			flüssig, gelb
Pfeffermünzöl, Mitcham, doppelt rect., Sch. & Co.	14·4			
Pfeffermünzöl, Japan, Sch. & Co.	35·6			
Pfeffermünzöl, Japan, H. H.	15·9			
Pfeffermünzöl, Michigan, rectificirt, H. H.	14·8			
Pfeffermünzöl, H. G. Hotchkiss, rectificirt, H. H. ..	14·0			
Pfeffermünzöl, terpenfrei, H. H.	17·2			
Pomeranzenöl, bitter, M. & O.	0·9			flüssig, gelb
Pomeranzenöl, süss, M. & O.	1·3			flüssig, orange
Rautenöl, H. H.	12·3			
» spanisch, Sch. & Co.	89·0			flüssig, roth
Rosmarinöl, franz., Sch. & Co.	5·4			
» » H. H. ...	5·9			
» italien., H. H. ..	6·5			flüssig, gelb
» terpenfrei, H. H.	7·0			

Digitized by Google

Namen	Carbonylzahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Sandelholzöl, Bombay, M. & O.	7·9			flüssig, gelb
Wachholderöl, M. & O.	1·9			flüssig, orange
Zimmtöl, Ceylon, Sch.&Co.	92·7	Zimmtaldehyd C_9H_8O	76·5	flockig, gelb
» » Ia. Hänsel	77·4		63·9	
Cassiaöl, Hongkong, Sch. & Co.	94·3		77·8	
Cassiaöl, M. & O.	79·9		66·0	
» H. H.	77·9		64·3	
» rectificirt, H. H.	77·3		63·8	
» terpenfrei, H. H.	93·8		77·0	

Digitized by Google

Über die Benzoin- und Benzil-Anilide

von

Dr. **Br. Lachowicz,**

Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg.

Die interessanten Ergebnisse der Untersuchungen über die Stereoisomerie der Benziloxime, die durch V. Meyer, M. Wittenberg, H. Goldschmidt und K. Auwers erhalten wurden, machen es wünschenswerth, auch andere ähnlich constituirte Benzoin- und Benzil-Derivate in dieser Richtung zu untersuchen. Bekanntlich konnten bis jetzt keine isomeren Benzil- und Benzoin-Phenylhydrazone erhalten werden. Auch bei den anderen bis jetzt bekannten Derivaten hat man die Existenz isomerer Formen nicht bemerkt. Diese bis jetzt negativen Resultate waren wahrscheinlich auch der Grund, wesshalb man den Benziloximen anfangs eine andere Constitution zu geben geneigt war. Obgleich nun nach den umfassenden Untersuchungen, die durch die genannten Forscher unternommen wurden, die Structur der Benziloxime keinem Zweifel unterliegt, und die Isomerie der Benziloxime einer räumlichen Configuration des Hydroxylamins zugeschrieben wird, könnte dennoch die Ursache der Unmöglichkeit oder Schwierigkeit der Darstellung isomerer Formen anderer Benzilderivate im inneren Bau des Moleküls liegen.

Gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung der Amidine auf Benzoin habe ich vorerst die Einwirkung der Aniline auf dasselbe eingehender studirt, um einerseits das Verhalten der Hydroxylgruppe gegenüber den Amiden kennen zu lernen, anderseits womöglich Biderivate des Benzoins, von denen noch keines erhalten wurde, darzustellen.

Um nun vor Allem die möglichen Isomerien nicht zu übersehen, habe ich bei der Darstellung der Mono-, wie der

Digitized by Google

Biderivate des Benzoins verschiedene Darstellungsweisen unter verschiedenen Bedingungen versucht und bei der Ausscheidung eines Körpers die Mutterlaugen möglichst genau untersucht.

Benzoinanil[1]

$$C_6H_5—CH.OH$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5—C = NC_6H_5$$

Die Verbindung hatte K. Voigt[2] durch Erwärmen von Anilin mit Benzoin in äquivalenten Mengen bei 200° in geschlossenen Röhren erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°.

Bei Wiederholung dieser Darstellungsweise konnte ich in den Mutterlaugen des Einwirkungsproductes keinen anderen Körper nachweisen.

Die Thatsache, dass eine höhere Temperatur den Übergang isomerer Formen der Körper ineinander begünstigt, veranlasste mich, die Einwirkung bei einer niedrigeren Temperatur zu versuchen. Es zeigte sich, dass die Einwirkung auch auf dem Wasserbade ganz gut vor sich gehe und dass nach einigen Stunden des Erwärmens dasselbe Benzoinanil in quantitativer Menge erhalten werden kann. Auch in einer siedenden Alkohollösung reagiren die Körper auf einander, wenn auch langsamer, unter Bildung des bei 99° schmelzenden Benzoinanils.

Chlorwasserstoffsaures Anilin wirkt auf Benzoin erst bei höherer Temperatur ein. Eine alkoholische Lösung der Körper mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, setzt das Benzoin unverändert ab. Werden jedoch beide Körper in äquivalenter Menge innig zusammenverrieben und in einer Probirröhre über freier Flamme bis zum Schmelzen des Gemisches erwärmt, so findet bald eine ziemlich heftige Reaction statt unter Entweichung der Wasser- und Salzsäuredämpfe. So lange noch die letzteren entweichen, muss die Reaction von Zeit zu Zeit durch Wärme unterstützt werden. Die braungelbe Schmelze in Alkohol gelöst, setzt nach dem Erkalten nur das bekannte Benzoinanil ab.

[1] Ich behalte die Bezeichnung »anil«, »tolil« für solchen Anilin-, beziehungsweise Toluidinrest, welcher den Ketonsauerstoff, die Bezeichnung »anilid«, »toluid« für solchen, welcher die Hydroxylgruppe ersetzt.

[2] Journ. pr. Ch., *34.*, 2.

Digitized by Google

Alkoholische Kalilauge verändert das Benzoinanil nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sich dasselbe zu Salzen, die aus säurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden können. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet sich, wenn zur heissen alkoholischen Lösung des Benzoinanils concentrirte Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung zugesetzt wird. Es scheiden sich bald kurze, farblose Nadeln, die über Natriumhydroxyd getrocknet, bei 185° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung.

0·1587 *g* Substanz lieferten 0·0698 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON.HCl$
Cl	10·83	10·97

Aus einer alkoholischen Lösung des Salzes fällt Ammon das Benzoinanil unverändert aus.

Benzoinanilanilid

$$C_6H_5—CH—NHC_6H_5$$
$$C_6H_5—C=NC_6H_5$$

Wird Benzoin mit zwei Molekülen Anilin entweder auf dem Wasserbade, oder bei 200° und sogar über 240° in geschlossenen Röhren mehrere Stunden erhitzt, so bildet sich nur das oben beschriebene Benzoinanil, ohne Spur irgend einer Einwirkung des Anilins auf die Hydroxylgruppe des Benzoins.

Dasselbe Resultat gibt auch das Benzoinanil mit Anilin erhitzt. In dieser Beziehung verhält sich das Benzoin anders gegen die °. Diamine, wie sich dies aus den Untersuchungen von O. Fischer[1] ergibt. Es verliert nämlich das Benzoin mit den Letzteren schon unter 180° erhitzt, sehr leicht zwei Moleküle Wasser, indem sich Diphenyldihydrochinoxaline bilden.

Durch die Anwendung von chlorwasserstoffsaurem Anilin kann jedoch die Hydroxylgruppe eliminirt werden. Werden nämlich 6 *g* des ersteren (2 Mo..) mit 5 *g* des Benzoins (1 Mol.)

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 719.

Digitized by Google

innig zusammengemischt, in einer Probirröhre über freier Flamme bis zum Eintreten der Reaction erhitzt (circa 160°), so entweichen bald in grosser Menge Wasser- und Salzsäuredämpfe, während das Gemisch sich verflüssigt. Unterstützt man die Reaction, unter fortwährendem Schütteln, von Zeit zu Zeit durch Erwärmen so lange noch Salzsäuredämpfe entweichen, so wird zuletzt, je nach der Reinheit der angewandten Körper eine mehr oder minder dunkelgefärbte Schmelze erhalten, die aus 80% Alkohol mehrmals umkrystallisirt, sich in farblosen Nadeln ausscheidet. Die Verbindung schmilzt constant bei 125°.

Die Analyse ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{26}H_{22}N_2$
	I	II	
C	85·89	85·92	86·17
H	6·14	6·18	6·07
N	7·82	—	7·74

Die Ausbeute hat gegen 3 *g* an reinem Product betragen Zu demselben Resultate und etwas besserer Ausbeute gelangt man, wenn statt des Benzoins das Benzoinanil mit 1 Molekül von salzsaurem Anilin oder das chlorwasserstoffsaure Benzoinanil mit Anilin erhitzt wird.

Der erhaltene Körper kann nicht ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Gegen Alkalien und Säuren verhält er sich indifferent. Aus einer alkoholischen Kalilauge oder Salzsäure kann er unverändert umkrystallisirt werden. Die salpetrige Säure wirkt leicht ein unter Bildung eines Nitrosoproductes, welches jedoch, wie dies zu erwarten war, sich sehr leicht zersetzt und nicht umkrystallisirt werden kann. Am besten lässt es sich in kleiner Menge erhalten, wenn in eine ätherische Lösung des Benzoinanilanilids Salpetrigsäuredämpfe geleitet werden. Nach Verdunsten des Äthers scheiden sich neben schmierigen Zersetzungsproducten hellgelbe Nädelchen aus, die mit Alkohol gewaschen, sehr deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Digitized by Google

Mit Essigsäureanhydrid kann die Verbindung ohne Veränderung bis 160° erwärmt werden. Bei 180° tritt Zersetzung ein. Aus dem dunkel gefärbten Reactionsproducte konnte neben unverändertem Benzoinanilanilid keine Acetylverbindung ausgeschieden werden. Das Acetylchlorid zersetzt die Verbindung schon bei niedrigerer Temperatur.

Bei der Darstellung des Benzoinanilanilids waren auch die Mutterlaugen untersucht. Nur ein einziges Mal habe ich aus denselben in kleiner Menge einen sich in farblosen Blättchen ausscheidenden Körper bemerkt, der bei 115° den Schmelzpunkt besass, nach Umkrystallisiren jedoch sich in Nadeln ausschied und bei 124° schmolz. Versuche, diesen Körper nochmals darzustellen, blieben erfolglos.

Benzildianil

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C=NC_6H_5 \end{array}$$

Wie schon oben erwähnt wurde, kann das Benzoinanil mit Anilin in geschlossenen Röhren bis über 240° ohne Veränderung erhitzt werden. Wird jedoch das Erwärmen in offenen Kölbchen vorgenommen, so kann man nach einer Stunde deutlich Wasserdämpfe sich im Halse des Kölbchens condensiren bemerken, während das Gemisch nach und nach braun wird. Nach sechs- bis achtstündigem Erwärmen bei 180° wird eine braune, durchsichtige Schmelze erhalten, die in circa 11-facher Menge starken Alkohols gelöst, nach einiger Zeit eine gelbe, krystallinische Masse absetzt. Dieselbe aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, scheidet sich in gelben, rombischen Tafeln aus, die constant bei 142° schmelzen. Aus 10 *g* Benzoinanils werden nur 3—5 *g* reinen Productes erhalten, während der Rest theilweise aus noch unzersetztem Benzoinanil, vorzugsweise aber aus schmierigen Producten besteht.

Die Eigenschaften des Körpers liessen es bald als das von M. Siegfeld[1] aus Benzil und Anilin mit Phosphorsäureanhydrid in geschlossenen Röhren bei 200° erhaltene Benzil-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2601.

Digitized by Google

dianil erkennen. Zur Bestätigung der Identität wurde die alkoholische Lösung desselben mit chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Die Lösung entfärbte sich und nach einiger Zeit schieden sich kurze, farblose Nädelchen aus, die umkrystallisirt bei 211° den Schmelzpunkt besassen. Denselben Körper haben auch K. Auwers und M. Siegfeld[1] aus Benzildianil anderer Abstammung erhalten und ihnen die Formel des Benziloximanils

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C = NOH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5—C = NC_6H_5 \end{array}$$

gegeben.

Das Benzildianil ist in Alkohol und Äther ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Durch die Mineralsäuren wird es sogleich zersetzt. Eine heisse alkoholische Lösung des Benzildianils entfärbt sich nach Zusatz von concentrirter Salzsäure augenblicklich und es scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Nädelchen aus, die bei 95° schmelzen und deren Eigenschaften das Benzil erkennen liessen. Zur besseren Charakterisirung des ausgeschiedenen Körpers wurde derselbe durch Anilin bei 130° in das bekannte, bei 106° schmelzende Benzilanil übergeführt. Aus Essigsäure oder alkoholischer Kalilauge kann das Benzildianil unverändert umkrystallisirt werden.

Ähnlich wie durch das chlorwasserstoffsaure Hydroxylamin wird das Benzildianil auch durch das chlorwasserstoffsaure Phenylhydrazin zersetzt. Die Zersetzung ist jedoch eine vollständige. Eine heisse alkoholische Lösung des Benzildianils mit chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin versetzt, kurze Zeit gekocht und stehen gelassen, scheidet gelbe Nadeln aus, die aus Chloroform umkrystallisirt, bei 225° schmelzen. Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, und sonstige Eigenschaften stimmen mit den Eigenschaften des durch M. Pickel[2] aus Benzil dargestellten Benzildiphenylhydrazons

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2598.

[2] Ann. Ch. Ph. *232*, 229.

Digitized by Google

$$C_6H_5—C = N.NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist jedoch nur relativ constant. Wird diese nämlich noch sechs- bis achtmal aus nicht zu starkem Alkohol, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure oder Ammon, umkrystallisirt, so erhebt sich der Schmelzpunkt fortwährend, bis ein Körper erhalten wird, der constant bei 155° schmilzt. Aus den Mutterlaugen dagegen kann ein leichter löslicher Körper ausgeschieden werden, der in dünnen Nadeln krystallisirt und bei 125° schmilzt. Die Analyse des letzteren ergab beinahe dieselben Werthe:

In 100 Theilen

	Gefunden
C.....	85·87
H.....	6·25

Dieselben beiden Körper werden auch erhalten, wenn das ursprüngliche Reactionsgemisch länger erwärmt wird.

Die Bildung dieser beiden Körper wird jedoch bald verständlich, wenn man berücksichtigt, dass das oben beschriebene Benzoinanilanilid bei 125° und das unten beschriebene Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluid bei 155° schmilzt. Es findet hier somit eine Zersetzung des Benzoinanil-*p*-Toluids in zwei gleichwerthige Derivate statt.

Versuche, um die Benzoinanilanilide durch Oxydation in entsprechende Derivate überzuführen, waren erfolglos. Weder das Eisenchlorid, noch Quecksilberoxyd, nicht einmal das Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wirken auf diese Körper ein. Stärker oxydirende Körper wirken zugleich zersetzend ein. Gewöhnliche Salpetersäure mit Eisessig oder auch Alkohol stark verdünnt, oxydirt die Benzoinanilanilide sehr leicht; es bilden sich jedoch dabei nicht die entsprechenden Benzildianile.

Es unterscheiden sich auch in dieser Beziehung die Benzoinanilanilide von den Benzoinderivaten der Diamine von O. Fischer, welch letztere sehr leicht durch Eisenchlorid die zwei Wasserstoffatome verlieren und in die entsprechenden Chinoxaline übergehen. Die Dihydrochinoxaline sind gelb und besitzen basische Eigenschaften, während die Benzoinanil-

Digitized by Google

anilide farblos sind und sich gegen Säuren indifferent verhalten.

Benzilanil-*p*-Tolil

$$C_6H_5—C = NC_7H_7$$
$$\quad\quad\quad

allen Eigenschaften dem aus chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und dem unten beschriebenen Benzildi-*p*-Tolil dargestellten Benziloxim-*p*-Tolil

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C=NC_7H_7 \end{array}$$

identisch sind. Die Constitution dieses Körpers haben K. Auwers und M. Siegfeld[1] bei der Darstellung desselben aus Benzildi-*p*-Tolil anderer Abstammung ermittelt.

Merkwürdigerweise wird auch in Benzilanil-*p*-Tolil die Anilingruppe und nicht die Toluidingruppe durch die Oximgruppe ersetzt.

Mit chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin in Alkohol kurze Zeit gekocht und stehen gelassen, wird das Benzilanil-*p*-Tolil ebenfalls in das Benzildiphenylhydrazon von M. Pickel übergeführt.

Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluid

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHNHC_7H_7 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C=NC_7H_7 \end{array}$$

Diese Verbindung wurde auf ganz dieselbe Art, wie das Benzoinanilanilid dargestellt und namentlich aus 1 Molekül Benzoin-*p*-Tolil und 1 Molekül salzsaurem *p*-Toluidin.

Bezüglich des Benzoin-*p*-Tolils, welches durch Voigt[2] in geschlossenen Röhren bei 200° erhalten wurde, muss bemerkt werden, dass dieser Körper sich in quantitativer Menge nach drei- bis vierstündigem Erwärmen von Benzoin mit *p*-Toluidin bei 140° bildet, wenn nur dafür gesorgt wird, dass die Luft im Reactionsgefäss durch einen Strom von trockenem Kohlensäureanhydrid ersetzt werde, wodurch die Bildung schmieriger Producte vermieden wird. Dasselbe Benzoin-*p*-Tolil bildet sich auch, wenn das Benzoin mit chlorwasserstoffsaurem *p*-Toluidin über freier Flamme erhitzt wird. Die Ausbeute ist jedoch eine geringere.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2518.

[2] Journ. pr. Ch. *34*, 2.

Digitized by Google

Das bräunlichgelbe Reactionsproduct aus Benzoin-*p*-Tolil und salzsaurem *p*-Toluidin, aus nicht zu starkem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, scheidet lange, farblose Prismen aus, die constant bei 155—156° schmelzen.

Die Analyse ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_2$
C.....	86·01	86·15
H.....	6·72	6·66
N.....	7·41	7·18

Gegen Säuren, Alkalien und salpetrige Säure verhält sich die erhaltene Verbindung ähnlich dem Benzoinanilanilid.

Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid zersetzen alle Benzoinbiderivate bei höherer Temperatur und liefern dunkelgefärbte, schmierige Massen, aus denen keine krystallinische Verbindung ausgeschieden werden konnte.

In den Mutterlaugen des Benzoin-*p*-Tolil-*p*-Toluids wurde kein anderer Körper nachgewiesen.

Benzildi-*p*-Tolil

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NC_7H_7 \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-C=NC_7H_7 \end{array}$$

Das Benzoin-*p*-Tolil kann mit *p*-Toluidin in geschlossenen Röhren über 220° ohne Veränderung erwärmt werden. Führt man das Erwärmen in offenem Gefässe bei 180° und entfernt die Luft durch einen Kohlensäurestrom, so bleibt das Benzoin-*p*-Tolil ebenfalls unverändert. Bei Luftzutritt jedoch wird nach acht bis neun Stunden eine braungelbe Schmelze erhalten, die in eilffacher Menge von starkem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten gelbe krystallinische Krusten absetzt. Dieselben drei- bis viermal aus starkem Alkohol umkrystallisirt, scheiden sich in gelben, flachen Nadeln aus, die constant bei 162° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

Digitized by Google

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$
C.....	86·31	86·59
H.....	6·21	6·18
N.....	7·10	7·22

Aus 8 *g* Benzoin-*p*-Tolil werden circa 3—4 *g* von reinem Benzildi-*p*-Tolil erhalten, während der Rest aus schmierigen Producten nebst noch unzersetztem Benzoin-*p*-Tolil besteht.

In Alkohol und Äther ist die Verbindung ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Mineralsäuren scheiden aus einer alkoholischen Lösung des Benzildi-*p*-Tolils das Benzil aus. Aus Essigsäure kann die Verbindung unverändert umkrystallisirt werden. Alkoholische Kalilauge verändert sie nach kurzem Aufkochen nicht.

Eine alkoholische Lösung des Benzildi-*p*-Tolils mit salzsaurem Hydroxylamin versetzt, scheidet nach einiger Zeit das in langen Nadeln krystallisirende, bei 200° schmelzende Benziloxim-*p*-Tolil, welches mit der aus Benzilanil-*p*-Tolil erhaltenen Verbindung identisch ist.

Das chlorwasserstoffsaure Phenylhydrazin scheidet aus einer heissen alkoholischen Lösung von Benzildi-*p*-Tolil das bei 225° schmelzende Benzildiphenylhydrazon aus.

Andere chlorwasserstoffsaure Amine zersetzen das Benzildi-*p*-Tolil in siedender Alkohollösung nicht.

Benzoin-*p*-Tolilanilid

$$C_6H_5-CH.NHC_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

saurem Anilin über freier Flamme erhitzt, reagirt schon bei circa 160°, wobei Salzsäure und Wasserdämpfe entweichen. Nach beendeter Reaction wird die gelbe Schmelze aus wässerigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wodurch sich zuletzt farblose, lange Nadeln ausscheiden, die constant bei 141° schmelzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$
C.....	86·12	86·17
H.....	6·30	6·39
N.....	7·62	7·44

Diese mit Benzoinanil-*p*-Toluid isomere Verbindung ist in allen Eigenschaften den beschriebenen Benzoinbiderivaten ähnlich und unterscheidet sich von dem erwähnten Benzoinanil-*p*-Toluid dadurch, dass es nicht so leicht in die gleichwerthigen Benzoinbiderivate zersetzt wird. Der Schmelzpunkt der Substanz blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant und in den Mutterlaugen konnte keine andere Verbindung gefunden werden.

Benzil-*p*-Tolilanil

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C=NC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—C=NC_7H_7 \end{array}$$

Diese mit Benzilanil-*p*-Tolil identische Verbindung wurde durch achtstündiges Erwärmen von 10 *g* Benzoin-*p*-Tolil mit 3·2 *g* Anilin bei 180° in offenem Kölbchen gewonnen. Die braune Schmelze aus starkem Alkohol umkrystallisirt, schied nach einiger Zeit eine braungelbe, krystallinische Masse aus, die noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt werden musste, um sie von dem braunen Farbstoff zu befreien. Die reine Substanz krystallisirt in gelben flachen Nadeln, die bei 135° constant schmelzen.

In allen Eigenschaften ist die Verbindung mit dem oben beschriebenen Benzilanil-*p*-Tolil identisch. Mit salzsaurem

Digitized by Google

Hydroxylamin in Alkohollösung versetzt, scheidet sie farblose, lange Nadeln aus, die umkrystallisirt, bei 200° schmelzen, und die mit dem durch K. Auwers und M. Siegfeld dargestellten Benziloxim-*p*-Tolil identisch sind. Eine alkoholische Lösung des Benzil-*p*-Tolilanils, mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, scheidet das Benzildiphenylhydrazon aus. Mineralsäuren zersetzen das Benzil-*p*-Tolilanil in alkoholischer Lösung, indem Benzil ausgeschieden wird.

In den Mutterlaugen wurde neben vielen schmierigen Producten noch das unzersetzte Benzoin-*p*-Tolil gefunden.

Wie sich aus der obigen Untersuchung ergibt, wurde bei der Darstellung der beschriebenen Körper die Bildung einer stereoisomeren Form nicht bemerkt. Diese negativen Resultate in dieser Richtung können jedoch nicht als Beweis dienen, dass solche stereoisomere Formen auch bei diesen Körpern nicht existiren können. Eine von den Ursachen dieser negativen Resultate kann hier in der Temperatur gesucht werden, die bekanntlich am meisten den Übergang einer stereoisomeren Form in eine andere begünstigt. Die Bildung aller Anilinderivate des Benzoins und Benzils erfordert verhältnissmässig eine hohe Temperatur,[1] bei welcher die Molekeln in die am meisten stabile Form übergehen können oder bei welcher schon die Muttersubstanz in die am meisten stabile Form übergegangen ist.

Es müssen hier auch räumliche Ursachen berücksichtigt werden. Die Anilin- und Phenylhydrazin-Reste müssen einen viel grösseren Raum im Verhältniss zu den zwei Ketonkohlen-

---

[1] An dieser Stelle möchte ich mir eine vorläufige Notiz zu machen erlauben über die Ergebnisse eines Versuches der Einwirkung von Anilin und Phenylhydrazin auf Benzoin in einer kalten Benzollösung. Nach dreiwöchentlichem Stehenlassen der Lösung bei der Zimmertemperatur habe ich als Einwirkungsproduct des Anilins zwei Körper erhalten, von denen der eine in kurzen, gelben Prismen krystallisirt und bei 105—106° schmilzt, der andere sich in weissen Blättchen ausscheidet und über 226° schmilzt. Als Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins hat sich ein in dünnen Nadeln krystallisirender Körper ausgeschieden, der bei 160—161° schmilzt.

Über diese Körper, die nur in kleinen Mengen erhalten und nicht analysirt wurden, hoffe ich nächstens berichten zu können. Versuche über die Einwirkung von Anilin auf Benzil in kalter Benzollösung sind ebenfalls angestellt worden.

Digitized by Google

wasserstoffatomen des Benzils einnehmen, als die zwei Oximgruppen und infolge dessen nehmen bei der Bildung der Benzilanile und Hydrazone die Anilin- und Phenylhydrazin-Reste nur solche Stellungen zu den übrigen Gruppen an, auf welche die Raumverhältnisse erlauben. Werden nun diese Raumhindernisse berücksichtigt, so muss angenommen werden, dass der Übergang einer Form in die andere die Wirkung viel stärkerer Factoren erfordert, als dies bei den Benziloximen stattfand.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure

(I. Mittheilung)

von

Anton Thum,

Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Aus dem chemisch-analytischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1893.)

Im Jahre 1863 entdeckte De Wilde[1] die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kalisalpeter nicht Wasserstoff frei wird, sondern ein Gasgemisch, das aus Stickstoff und Stickoxydul zu fast gleichen Theilen besteht. Als Fremy[2] hierauf die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrate untersuchte, fand er, dass zunächst Nitrite und bei weitergehender Reduction Hydroxylamin gebildet werden, während Stickstoff und Stickoxydul entweichen. Bei einem eingehenderen Studium dieser Reaction gelang es Maumené[3] einen Körper säureartiger Natur zu erhalten, welcher mit Silbernitrat ein Salz von der Formel AgNO liefern sollte, während der freien Säure die Formel $H_4N_2O_3$ zugeschrieben wurde. Divers[4] bestätigte im Jahre 1871 die Angaben Maumené's und erhielt nach Einwirkung des Amalgams aus der alkalischen Lösung durch Neutralisation mit Essigsäure und Versetzen mit Silbernitrat einen schön

---

[1] Bullet. de l'Académie Roy. de Belg. [2], *15*, 560.

[2] Compt. rend. *66*, 1207.

[3] Compt. rend. *70*, 149.

[4] London Roy. Soc. Proc. *19*, 425.

Digitized by Google

gelben Niederschlag, der sich als reines Salz einer neuen, der untersalpetrigen Säure erwies, welche sich aus dem Silbersalz durch Salzsäure frei machen liess. Van der Plaats[1] studirte hierauf die Eigenschaften des Silberhyponitrits und der freien Hyponitrose, war aber nicht im Stande eine andere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, noch ein anderes als das Silbersalz zu isoliren. Eine wesentliche Förderung erfuhr die Kenntniss dieser Stickstoffverbindungen durch die Arbeiten von Zorn[2]. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf untersalpetrigsaures Silber erhielt dieser Forscher das Diazoäthoxan, das durch Ermittelung der Dampfdichte für die untersalpetrige Säure die Formel $H_2N_2O_2$ wahrscheinlich machte. Eine weitere Bestätigung dieser Annahme war der Nachweis der Dibasicität mittelst der Existenz eines sauren Barytsalzes. Zorn fand auch, dass die Reduction von salpetrigsaurem Alkali mittelst Eisenhydroxydul sich zur Darstellung von untersalpetriger Säure eignet und dass sich solche bei der Elektrolyse von Natriumnitrit unter Anwendung von Quecksilberelektroden bildet. E. Mencke[3] gibt an, durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Eisenfeilspähnen untersalpetrigsaures Natrium erhalten zu haben, eine Beobachtung, welche sich nicht bestätigt hat. Wie Divers und Tamemasa Haga[4] fanden, ist die Ausbeute bei der Reduction des Nitrits mittelst Eisenhydroxyduls eine ebenso geringe wie bei der Amalgammethode. Berthelot und Ogier[5] sehen sich durch thermochemische Untersuchungen veranlasst für das Silbersalz die Formel $Ag_4N_4O_5$ anzunehmen, welche Annahme von Divers und Tamemasa Haga widerlegt wurde. Bei weiteren Versuchen[6] fanden letztere Forscher, dass auch beim Einleiten von Stickoxyd in alkalische Zinnoxydullösung sich Alkalihyponitrit bildet, und nahmen dabei

---

[1] D. Ges. Ber. 1877, 1507.

[2] D. Ges. Ber. 1877, 1306; 1878, 1630; 1879, 1510; 1882, 1007 und 1258.

[3] Chem. Soc. J. *33*, 401; Chem. News *37*, 268.

[4] Chem. Soc. J. *45*, 78.

[5] Compt. rend. *96*, 84; Bullet. Soc. chim. (2) *40*, 401.

[6] Chem. Soc. J. *47*, 361.

Digitized by Google

intermediäre Nitrostannate an, welche, analog den Pelouze'schen [1] Nitrosulfaten durch Akali erst in Hyponitrite umgewandelt werden. Wyndham R. Dunstan und T. S. Dymond [2] haben die Einwirkung von Eisenhydroxydul gegen Nitrit genauer untersucht und gefunden, dass das Nitrit zuerst in Ammoniak, Stickstoff und Hyponitrit umgewandelt wird und dass letzteres durch weiteres Eisenhydroxydul zu Stickstoff reducirt werde; dabei soll intermediär ein Zwischenproduct von der Formel $HN(OH)_2$, also ein Dihydroxylamin, auftreten. Berthelot [3] hat aus der Bildungswärme der Hyponitrose erklärlich gefunden, warum sich deren Anhydrid, das Stickoxydul, nicht direct mit den Alkalien zu Salzen verbindet. Die Kenntniss von den Salzen der untersalpetrigen Säure wurde von Maquenne [4] durch Darstellung der Hyponitrite und der Acetohyponitrite des Calciums und Strontiums bereichert.

Über die Darstellungsmethoden der untersalpetrigen Säure.

Von den bisher bekannten Bildungsweisen der untersalpetrigen Säure eignen sich nur zwei zur Darstellung derselben, nämlich jene der Reduction des salpetrigsauren Alkalis mittelst Natriums oder mittelst Eisenhydroxyduls. Nach Dunstan und Dymond geht die Reaction in folgenden Phasen vor sich:

$$\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!\!NNa = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!\!NNa + Na(OH)_2 \qquad I)$$

$$2(HO)_2NNa = O_2N_2Na_2 + 2H_2O \qquad II)$$

$$(HO)_2NNa + H_2 = H_2NOH + NaOH. \qquad III)$$

Durch Einwirkung überschüssigen Reductionsmittels soll aus dem Hydroxylamin Ammoniak und aus untersalpetriger Säure Stickstoff entstehen, wozu als Zerfallsproduct bereits gebildeter untersalpetriger Säure noch Stickoxydul kommt.

[1] Chem. Soc. J. *47*, 203.
[2] Chem. Soc. J. *51*, 648.
[3] Compt. rend. *108*, 1286.
[4] Compt. rend. *108*, 1303.

Digitized by Google

Bei der Reduction von Nitrit mittelst Natriumamalgam bekommt man kein Ammoniak und nur Spuren von Hydroxylamin, während bei der Reduction mittelst Eisenoxydulhydrat massenhaft Ammoniak und keine Spur von Hydroxylamin auftritt.

Zur Ermittlung, ob bei Anwendung grösserer Natriummengen, als Divers vorschlägt, aus Nitrit nicht auch Ammoniak gebildet werden kann, wurde ein Versuch unter Kühlung gemacht, zu welchem die Mengenverhältnisse nach folgendem Schema gewählt waren:

$$NaNO_2 + 6Na + 6H_2O = NH_3 + 7NaOH + H_2O.$$

Durch den Geruch und durch das Nessler'sche Reagens konnte nach einigen Stunden deutlich Ammoniak nachgewiesen werden und war damit der früher hervorgehobene Widerspruch mit der Hypothese von Dunstan und Dymond beseitigt.

Von der Condensation zweier Moleküle Dihydroxylamin zu untersalpetriger Säure konnte vermuthet werden, dass eine solche durch den Alkaliüberschuss bei der Amalgammethode begünstigt wird. Ein directer Versuch bestätigte dies. Neutralisirt man das frei werdende Alkali durch einen heftigen Strom von Kohlensäure, so bildet sich keine untersalpetrige Säure und mehr Hydroxylamin.

Was das Auftreten des Stickstoffs anbelangt, so wird dasselbe einerseits mit der Einwirkung des Reductionsmittels auf bereits gebildete Hyponitrose erklärt, andererseits mit der Zersetzung von Hydroxylamin nach folgender Gleichung

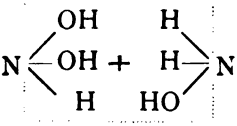
$$3H_2NOH = N_2 + NH_3 + 3H_2O.$$

Durch Untersuchungen von V. Meyer,[1] von L. Crismer[2] und von C. A. Lobry de Bruyn[3] hat sich gezeigt, dass Hydroxylamin auch in alkalischer Lösung sich nicht leicht zersetzt, sondern ziemlich beständig ist; dann müsste nach

[1] Liebig's Ann. 264, 116.
[2] Bullet. Soc. chim. *6*, 793.
[3] Rec. trav. chim. X, 100.

Digitized by Google

dieser Gleichung mit dem Stickstoff Ammoniak auftreten, was bei der Amalgammethode nicht der Fall ist. Betreffs der Bildung aus untersalpetriger Säure beweisen weiter unten angeführte Versuche, dass dieselbe durch Natriumamalgam nur wenig angegriffen wird. Die Stickstoffentwicklung kann daher nicht auf diese Ursachen zurückgeführt werden; hingegen ist es möglich, dass dieselbe entsteht durch Wechselwirkung von Körpern, aus welchen eine Abspaltung von Stickstoff gewärtigt werden kann. So können Dihydroxylamin und Hydroxylamin bei der labilen Natur beider nach folgender Gleichung reagiren:



$$= 3H_2O + N_2,$$

bevor eine völlige Condensation des ersteren zu untersalpetriger Säure und eine weitere Reduction des letzteren zu Ammoniak vor sich gehen konnte.

Das Auftreten des Stickoxyduls erklären Dunstan und Dymond als ein Resultat der Zersetzung concentrirter Hyponitritlösung durch Wasser: $Na_2N_2O_2 + H_2O = 2NaOH + N_2O$. Da man aber Lösungen von untersalpetriger Säure mit viel überschüssiger Natronlauge kochen kann, ohne nennenswerthe Gasentwicklung und Zerstörung der Säure zu bewirken, so ist es wahrscheinlich, dass ein Theil des Stickoxyduls seine Entstehung einer anderen Ursache verdankt. Diese Ansicht fand eine Bestätigung durch folgenden Versuch.

Eine verdünnte Nitritlösung wurde im langsamen Strom über Natriumamalgam fliessen gelassen; die Flüssigkeit passirte zweimal das mit der entsprechenden Amalgammenge beschickte Gefäss bis zur Zersetzung derselben. Der Versuch sollte in dieser Anordnung zugleich eine weitere Prüfung der Ansicht ermöglichen, nach welcher die Stickstoffentwicklung durch die Reduction bereits gebildeter Hyponitrose bedingt ist. Dies vorausgesetzt, müsste eine solche Anordnung eine Vermehrung der Ausbeute an Hyponitrit bewirken; dazu müsste eine weitere Vermehrung kommen, wenn die Stickoxydul-

Digitized by Google

entwicklung auf einen Zerfall von untersalpetriger Säure wegen hoher Concentration zurückzuführen ist. Die Ausbeute war wie bei vielen anderen Darstellungen nach Divers' Methode circa 7 Proc. der theoretischen. Van der Plaats bekam bei seinen Versuchen mit Kaliumnitrit 6·5 Proc. Ausbeute, Zorn gleichfalls 7 Proc. Die Ursache dieser geringen Ausbeute ist nach dem Vorangeführten jedenfalls in dem Umstande zu suchen, dass die Bildung von Hyponitrose aus dem Dihydroxylamin viel langsamer vor sich geht als die weitere Zersetzung und Reduction dieses unbeständigen Körpers.

Die Darstellung von Hyponitrit aus Nitrit mittelst Eisenoxydulhydrats hat vor der Amalgammethode keine Vortheile. Die Oxydation des Eisenoxyduls geht rasch bis zu Oxyduloxyd, dann nur sehr langsam weiter zu Oxyd. Die Ausbeuten sind etwas geringer als jene mittelst Amalgams und dies ist wieder bedingt durch die Trägheit, mit der Eisenoxydul auf Nitrit wirkt, während es die daraus hervorgegangenen Reductionsproducte weit leichter angreift. Die Hauptmasse des Stickstoffs tritt in elementarer, dann in Form von Stickoxydul und Ammoniak auf. Auch hier bietet die Annahme eines intermediär gebildeten Dihydroxylamins eine ungezwungene Erklärung für die Bildung aller bei dem Process auftretenden Producte. Die Tendenz dieses Körpers in Hyponitrose überzugehen ist hier geringer als bei der Amalgammethode, da kein freies Alkali anwesend ist. Ein Versuch die Reduction bei Gegenwart von freiem Alkali auszuführen bestätigte die Angaben von Dunkan und Dymond, dass in diesem Falle das Eisenoxydul unwirksam ist. Es ist nicht Wunder zu nehmen, dass bei dieser Methode niemals Hydroxylamin auftritt, indem dieses bei der trägen Einwirkung des Eisenoxyduls stets einen Überschuss des Reductionsmittels vorfindet und sofort in Ammoniak überführt wird.

Bildung von Hyponitrose aus Hydroxylamin.

V. Meyer[1] hat gelegentlich seiner Versuche über Nitrolsäuren gezeigt, dass concentrirte Lösungen von Hydroxylamin-

[1] Ann. Pharm. Chem. *175*, 141.

Digitized by Google

salz und Natriumnitrit im Sinne der folgenden Gleichung auf einander wirken:

$$H_3NO + HNO_2 = 2H_2O + N_2O.$$

Es lag nahe zu erwarten, dass auf diesem Wege die Bildung von Hyponitrose möglich sei, wenn blos ein Molekül Wasser austritt. Bei der Auffasung der untersalpetrigen Säure als Azokörper konnte die Bildung nach folgendem Process vor sich gehen:

$$HON|\underline{H_2 + O}|NOH = H_2O + HON = NOH$$

Dann war anzunehmen, dass analog der Bildung der Diazokörper der aromatischen Reihe auch die Bildung dieses Körpers aus seinem Amin (dem Hydroxylamin) und salpetriger Säure besonders bei niederer Temperatur stattfinden werde. In der That lehrten die darauf zielenden Versuche, dass auf diese Weise eine wenn auch untergeordnete Bildung von Hyponitrose stattfindet. Lässt man nach dieser Gleichung berechnete Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumnitrit auf einander wirken, so erhält man, wenn die heftige Stickoxydulentwicklung nachgelassen hat, durch Fällen mit Silbernitrat einen blassgelben Niederschlag, der beim Behandeln mit Salpetersäure ungelöstes Chlorsilber zurücklässt, während Silberhyponitrit in Lösung geht, das, mit Ammoniak wieder ausgefällt, bei der Analyse folgende Zahlen ergab: 0·5318*g* im Vacuum getrocknetes Silbersalz lieferten 0·5438*g* AgCl, enthielten also 77% Ag. Reines Silberhyponitrit verlangt 78·26% Ag. Durch Anwendung von schwefelsaurem Hydroxylamin vermeidet man die mit Verlust verbundene Trennung vom Chlorsilber. Die Ausbeute betrug etwas über 2% der theoretischen, die Hauptmasse des Stickstoffs aus beiden Bestandtheilen entweicht also in Form von Stickoxydul. Bei Anwendung alkalischer Lösungen zeigt sich keine Gasentwicklung und keine Bildung von Hyponitrit. Auch in essigsaurer Lösung und bei Zusatz von Calciumcarbonat zur Neutralisation der entstehenden freien Säure tritt keine Bildung ein. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die saure Reaction, welche anfangs nur durch die Lösung des Hydroxylaminsalzes bewirkt wird und die sich während des Processes

Digitized by Google

verstärkt, zur Bildung von Stickoxydul und untersalpetriger Säure nothwendig ist. Auch bei Anwendung von Druck zeigte sich keine Vermehrung der Ausbeute.

Um die Reaction systematisch studiren zu können, strebte ich eine Methode zu finden, welche ein quantitatives Verfolgen der dabei auftretenden Processe ermöglichte. Versuche, die ich darüber mit Kaliumpermanganat angestellt habe, führten zu Resultaten, die ziemlich befriedigend sind. Wie bekannt lässt sich salpetrige Säure in saurer Lösung mit Permanganat genau titriren. Nach Untersuchungen von E. Donath[1] widersteht salpetrige Säure in alkalischer Lösung der Einwirkung von Chamäleonlösung. Nun hat L. Storch[2] gelegentlich einer Arbeit, deren Resultate derselbe demnächst veröffentlichen will, festgestellt, dass sich bei Anwendung von arseniger Säure als Reductionsmittel Permanganat auch in alkalischer Lösung glatt titriren lässt, eine Beobachtung, deren Richtigkeit ich auf Grund meiner Versuche bestätigen kann. Da, wie ich zeigen werde, untersalpetrige Säure und ebenso Hydroxylamin in alkalischer Lösung durch Permanganat angegriffen werden und erstere glatt zu salpetriger Säure, letzteres zu einem bestimmten intermediären Oxydationsproduct oxydirt werden kann, so war ein Weg gefunden um durch parallelgehende Titration in alkalischer und andererseits in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat alle bei diesen Reactionen auftretenden Stickstoffsauerstoffverbindungen, mit Ausnahme des Stickoxyduls, quantitativ zu bestimmen und den Gang des Processes quantitativ zu verfolgen, zumal die Bestimmung des Hydroxylamins leicht durch schon bekannte massanalytische Methoden erfolgen kann. Die vollständige Oxydation des Hydroxylamins in saurer Lösung bis zu Salpetersäure bietet gewisse Schwierigkeiten und bin ich noch damit beschäftigt die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen diese Oxydation quantitativ vor sich geht.

Die analytischen Belege für die Bestimmbarkeit der Hyponitrose mittelst Permanganats sowohl in saurer als auch in

[1] Monatsh. f. Chem. 1890, 15.

[2] Privatmittheilung.

Digitized by Google

alkalischer Lösung werden weiter unten angeführt, jene über das Verhalten der salpetrigen Säure und des Hydroxylamins lasse ich hier folgen:

Eine Permanganatlösung ergab bei der Titration mit Oxalsäure einen Gehalt von 3·3228 *g* $KMnO_4$ in 1 *l*. Diese wurde nun mit arseniger Säure (3·0094 *g* As_2O_3 in 1 *l*) titrirt, deren Lösung unter Zusatz von etwas Natronlauge bewerkstelligt war. Die Titration wird in heisser, alkalischer Lösung ausgeführt und geht, wie L. Storch (l. c.) nachgewiesen hat, genau nach folgender Gleichung vor sich:

$$3As_2O_3 + 2Mn_2O_7 = 3As_2O_5 + 4MnO_2.$$

Man setzt so lange arsenige Säure zu, bis die über dem braunen Niederschlag stehende Flüssigkeit keinen Stich ins Grüne mehr hat. Bei den angestellten Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

$KMnO_4$	Natronlauge (norm.)	As_2O_3
20 *cm³*	6 *cm³*	20·4 *cm³*
10	3	10·3
24·1	6	24·5

Daraus rechnet sich für das Permanganat ein Gehalt von 3·264 *g* $KMnO_4$ in 1 *l*, welcher Werth mit dem früheren ziemlich stimmt.

Eine andere Lösung von Kaliumpermanganat, welche zu allen folgenden Titrationen benützt wurde, ergab bei der Titerstellung mit Oxalsäure einen Gehalt von 3·24447 *g*, bei der Titration mit arseniger Säure einen Gehalt von 3·2882 *g* $KMnO_4$ in 1 *l*. Die kleine Erhöhung des letzteren Werthes ist, wie ich mich überzeugt habe, durch Verunreinigungen der Natronlauge bedingt.

Die Titration des Hydroxylamins wurde in der Weise ausgeführt, dass zu einem Überschuss von alkalischer Permanganatlösung die Hydroxylaminlösung hinzufliessen gelassen wurde. Nach Einwirkung während einer Stunde in der Kälte wurde zum Kochen erhitzt und mit arseniger Säure zurücktitrirt. Wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist, erscheint es nothwendig, zur völligen Oxydation einen ziemlich

Digitized by Google

grossen Überschuss von Permanganat anzuwenden; die erhaltenen Resultate sind dann constant. In den folgenden Versuchen wurden je 10 cm^3 der schwefelsauren Hydroxylaminlösung (5·1 g Sulfat in 1 l) unter verschiedenen Bedingungen titrirt.

$KMnO_4$	Natronl. n.	Hydroxylamin	As_2O_3	Permanganat-verbrauch
30 cm^3	20 cm^3	10 cm^3	1·4 cm^3	28·6 cm^3
41	20	10	11·7	29·6
40	20	10	10·7	29·6
50	10	10	19·9	30·1
50	10	10	19·9	30·1

Berechnet man für die gewählten Concentrationsverhältnisse die Menge Permanganatlösung, welche nothwendig wäre, die angewandte Hydroxylaminmenge zu Hyponitrose oder zu Nitrose zu oxydiren, so beträgt dieselbe

für Hyponitrose	für salpetrige Säure
20·2 cm^3	40·4 cm^3

Die gefundene Zahl von 30·1 cm^3 Permanganat weist also unzweifelhaft darauf hin, dass sich ein Körper bildet, der in seinem Sauerstoffgehalte genau zwischen den obengenannten beiden Körpern steht.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass ein solches Oxydationsproduct, das durch Anlagerung von einem Sauerstoffatom an das Molekül der untersalpetrigen Säure entstanden sein muss und möglicher Weise unter Auflösung der Doppelbindung der beiden Stickstoffatome gebildet zu denken wäre, sohin einer Formel $O\left\langle\begin{matrix}N\text{-}OH\\ |\\ N\text{-}OH\end{matrix}\right.$ entspricht. Diese Formel stünde im Einklange mit der Beziehung der Azoxykörper zu den Azokörpern, in deren Reihe die Hyponitrose einbezogen werden muss, und es schien mir daher passend, dieses vermuthlich intermediäre Oxydationsproduct als Azoxykörper aufzufassen und folgerichtig als Azohydroxyl zu bezeichnen. Wir hätten dann folgende Verbindungen, deren genetischer Zusammenhang unter einander und deren Analogie mit den entsprechenden

Digitized by Google

aromatischen Verbindungen ohne jeden Commentar in die Augen fällt.

Ammoniak	Hydroxylamin	Untersalpetr. Säure	Azoxykörper
H_2NH	H_2NOH	$\begin{matrix} N\,OH \\ \| \\ N\,OH \end{matrix}$	$O\begin{matrix} \diagup N\,OH \\ \diagdown N\text{-}OH \end{matrix}$

Als Product einer noch weiter gehenden Oxydation erscheint dann salpetrige Säure, welche sich in der That aus dem Azokörper, der Hyponitrose, unter Zerreissung der Stickstoffbindung durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung bildet, wie später gezeigt werden wird. Der Azoxykörper ist aber, wie die obigen Versuche zeigen, gegen Permanganat in alkalischer Lösung beständig und die Oxydadation von Hydroxylamin durch Chamäleon geht bloss bis zu diesem Körper. Es muss weiteren Untersuchungen, deren Ziel es sein wird, diese vermeintlich neue Sauerstoffverbindung des Stickstoffs eventuell zu isoliren und ihre Eigenschaften genauer zu studiren, vorbehalten bleiben zu entscheiden, ob diese Auffassung begründet erscheint, und beabsichtige ich bei Vornahme dieser Arbeiten, die ich mir vorbehalte, auch die eventuelle Existenz eines Hydrazokörpers, der als Mittelglied zwischen Hydroxylamin und untersalpetriger Säure noch fehlt, ins Auge zu fassen, denn es drängt sich die Vermuthung auf, dass zwischen dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure folgende Reihe von Körpern liegt.

Hydroxylamin	Hydrazohydroxyl	Azohydroxyl	Azoxyhydr.	Salpetr. Säure
H_2NOH	$\begin{matrix} HN\text{—}OH \\ \| \\ HN\text{—}OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix}$	$O\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NOH \end{matrix}$	$O{=}NOH$
H_2NOH				$O{=}NOH$

Weitere Versuche der Titration von Hydroxylamin in anderen Concentrationen mit Kaliumpermanganat lieferten Resultate, welche mit den früher erhaltenen und mit dieser Theorie sehr gut übereinstimmen und lasse ich diese der Vollständigkeit halber folgen:

Hydroxylaminlösung (1·263 *g* Sulfat in 1 *l*)
Permanganatlösung (3·24447 *g* $KMnO_4$ in 1 *l*)
Arsenige Säure (3·0094 *g* As_2O_3 in 1 *l*)

Digitized by Google

$KMnO_4$	Natronlauge (norm.)	Hydroxyl.	As_2O_3	Permangan-verbrauch
50 cm^3	20 cm^3	10 cm^3	43·95 cm^3	7·25 cm^3
40	40	20	25·8	14·9
40	40	20	25·75	14·9

Für 10 *cc* Hydroxylaminlösung berechnet sich bei Oxydation bis zu Azohydroxyl ein Verbrauch von 7·5 cm^3

Hydroxylaminlösung (1.0772 *g* Chlorid in 1 *l*)

Permanganat- und Arsenigsäurelösung wie oben.

$KMnO_4$	Natronlauge (norm.)	Hydroxyl.	As_2O_3	Permangan-verbrauch
41 cm^3	40 cm^3	20 cm^3	25·7 cm^3	16 cm^3
40	40	20	24·6	16

Daraus ergibt sich für 10 cm^3 Hydroxylaminlösung ein Verbrauch von 8 cm^3 gegen 7·5 cm^3 theoretisch. Diese Abweichung ist bedingt durch geringe Verunreinigungen der angewandten Hydroxylaminsalze, kann jedoch ihrer Geringfügigkeit halber wohl vernachlässigt werden.

Hydroxylamin reagirt heftig mit einigen Metalloxyden z. B. mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd; dabei findet in untergeordnetem Masse auch Bildung von Hyponitrose statt. Lässt man Quecksilberoxyd als Brei allmählich zu der gekühlten, alkalisch gemachten Lösung von Hydroxylamin hinzufliessen, so vollzieht sich partiell folgender Process:

$$\begin{array}{l} Hg\,|\underline{O\,H_2}|\,NOH \\ \quad\;\; + \\ Hg\,|\overline{O\,H_2}|\,NOH \end{array} = \begin{array}{c} Hg \\ \\ Hg \end{array} + \begin{array}{c} OH_2 \\ \\ OH_2 \end{array} + \begin{array}{c} N{-}OH \\ \| \\ N{-}OH \end{array}$$

Neben Stickoxydul und untersalpetriger Säure wird stets auch etwas salpetrige Säure gebildet.

Von besonderem Interesse ist die schon angedeutete Bildung von Hyponitrose aus Hydroxylamin durch alkalisches Kupferoxyd, da die gewöhnliche Methode des Nachweises von Hydroxylamin auf Anwendung dieses Reagens sich gründet. Das alkalische, von Hydroxylamin freie Filtrat gibt, mit Silbernitrat versetzt, einen Niederschlag, der nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure beim Überschichten mit verdünntem

Digitized by Google

Ammoniak die gelbe Hyponitritzone liefert. Die Ausbeuten an Hyponitrit betragen jedoch nur 3 Proc. der Menge, welche nach folgendem Schema zu erwarten wäre:

$$\begin{array}{ccccccc} Cu_2O_2 & & H_2NOH & & Cu_2O & H_2O & NOH \\ & + & & = & & + & +\| \\ Cu_2O_2 & & H_2NOH & & Cu_2O & H_2O & NOH. \end{array}$$

Auch bei dieser Reaction ist man im Stande die Bildung von Spuren salpetriger Säure nachzuweisen. Während bei Kochhitze, wie Donath[1] und Meyeringh[2] nachgewiesen haben, das Kupferoxyd den ganzen Stickstoff des Hydroxylamins in Stickoxydul verwandelt, findet also bei Kühlung eine untergeordnete Bildung von untersalpetriger und salpetriger Säure statt.

Die Bildung von Hyponitrose aus Hydroxylamin wird auch durch andere Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, alkalische Ferricyankaliumlösung bewirkt, doch immer nur in geringer Menge. Die Hauptmasse des Stickstoffs tritt entweder in Form von Stickoxydul oder von salpetriger Säure auf, je nach der angewandten Menge des Oxydationsmittels. In wie weit auch durch diese Oxydationsmittel die Bildung von Azoxyhydroxyl stattfindet und inwieweit auch durch Kaliumpermanganat aus Hydroxylamin unter gewissen Umständen sich Hyponitrose bildet, müssen weitere Versuche lehren. Da die Untersuchung über diesen Gegenstand noch nicht abgeschlossen ist, so begnüge ich mich, auf diese vorläufigen Ergebnisse hinzuweisen.

Eigenschaften der untersalpetrigen Säure.

Bei Versuchen aus trockenem Silberhyponitrit und trockenem Schwefelwasserstoff wasserfreie untersalpetrige Säure darzustellen, zeigte sich bald, dass diese selbst bei niederen Temperaturen sehr unbeständig ist und sich leicht explosionsartig zersetzt. Die Eigenschaften wurden deshalb an der Auflösung in Wasser studirt, welche wie bekannt aus dem Silber-

[1] Ber. d. Ges. 1877, 766.

[2] Das. p. 1940.

Digitized by Google

salz durch Salzsäure erhalten wird. Die Lösung stellt eine farblose, stark sauer reagirende Flüssigkeit dar, die selbst beim Kochen gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständig ist. Durch Kaliumpermanganat tritt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung Oxydation ein, die quantitativ verläuft.

In einer frisch bereiteten Lösung von untersalpetriger Säure wurde der Gehalt mittelst des Silbersalzes gewichtsanalytisch unter genauem Neutralisiren mit Ammoniak bestimmt. Das Silberhyponitrit aus 100 *cc* Lösung lieferte beim Glühen 0·1968 *g* Silber; die Lösung enthielt demnach 0·05649 *g* $H_2N_2O_2$ in 100 cm^3. Dieselbe Lösung wurde nun ziemlich gleichzeitig mit Chamäleon in saurer Lösung titrirt. Zu 50 cm^3 Permanganat (3·24447 *g* $KMnO_4$ in 1 *l*) wurden 20 *cc* Hyponitrose zugefügt, eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur einwirken gelassen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach nochmals viertelstündiger Einwirkung zurücktitrirt. Dabei war, übereinstimmend in mehreren Versuchen, der Permanganverbrauch 14·1 cm^3, was einem Gehalt von 0·0561 *g* $H_2N_2O_2$ entspricht, wenn man der Rechnung zu Grunde legt, dass die Oxydation bis zu Salpetersäure geht, wie auch die qualitative Prüfung erweist. Die Reaction verläuft also, bei Einhaltung der gewählten Verhältnisse, nach folgendem Schema:

$$5H_2N_2O_2 + 8KMNO_4 + 12H_2SO_4 =$$
$$= 10HNO_3 + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$$

Ein Überschuss von Schwefelsäure ist ohne Einfluss auf die Reaction, während ein Mangel dieselbe beeinträchtigt.

Die wässerige Lösung von untersalpetriger Säure zersetzt sich allmählich in Stickoxydul und Wasser. Die obige Bestimmungsmethode gestattet diesen Zerfall quantitativ zu verfolgen. Derselbe wird durch wenig Alkali wesentlich begünstigt, während viel Alkali verzögernd einzuwirken scheint.

Untersalpetrige Säure lässt sich mit Permanganat auch in alkalischer Lösung titriren; die Oxydation geht dabei bis zu salpetriger Säure. Eine Lösung von Hyponitrose ergab bei der Permanganattitration in saurer Lösung einen Gehalt von

Digitized by Google

0·97485 *g* $H_2N_2O_2$ in 1 *l*. Die Titration in alkalischer Lösung ergab folgende Zahlen:

	$KMnO_4$	Natronl. (n.)	$H_2N_2O_2$	As_2O_3	Permanganverbrauch
(heiss)	50 *cm³*	20 *cm³*	10 *cm³*	40·5 *cm³*	10·6 *cm³*
(heiss)	50	20	10	40·5	10·6
(kalt)	30	20	10	21·6	9·6

Die Concentration der Permanganatlösung und der arsenigen Säure war wie früher angegeben. Aus obigem Gehalte der Hyponitroselösung rechnet sich ein Permanganatverbrauch von 10·3 *m³*. Die thatsächlich gefundene Zahl ist also etwas zu hoch; wie ich zeigen werde, ist dies darauf zurückzuführen, dass durch die Einwirkung des Permanganatüberschusses in der Hitze eine wenn auch geringe Oxydation der zuerst gebildeten salpetrigen Säure zu Salpetersäure stattfindet.

Folgende Blankversuche machen den Einfluss der Zeitdauer ersichtlich.

$KMnO_4$	Natronl. (n.)	$NaNO_2$ ($^1/_{10}$ n.)	As_2O_3	Kochen während	Permanganverbrauch
20 *cm³*	20 *cm³*	20 *cm³*	19·5 *cm³*	$^1/_2$ St.	1·0 *cm³*
20	20	20	18·2	1	2·3
20	20	20	17·8	2	2·7

Die Oxydation der untersalpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat geht also in saurer Lösung zu Salpetersäure, in alkalischer Lösung zu salpetriger Säure vor sich.

Salpetrige Säure wirkt auf untersalpetrige Säure zersetzend ein. Lässt man sehr verdünnte Lösungen beider Säuren auf einander wirken, so zeigt sich bald Gasentwicklung und nach wenigen Minuten ist die Hyponitrose verschwunden, wenn genügend salpetrige Säure vorhanden war. Quantitativ angestellte Versuche machen es wahrscheinlich, dass ein Molekül untersalpetrige Säure ($H_2N_2O_2$) und ein Molekül Nitrose (HNO_2) mit einander in Wechselwirkung treten. Die Untersuchung der Reaction auf titrimetrischem Wege mit Hilfe der angegebenen Methoden dürfte Aufklärung darüber verschaffen, ob diese Vermuthung richtig ist.

Digitized by Google

Wie Zorn (l. c.) durch den Nachweis der Existenz eines sauren Barytsalzes dargethan hat, ist die untersalpetrige Säure zweibasisch. Ein weiterer Beweis dafür liegt in dem Verhalten derselben gegen Alkalien bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. In dem Momente als alle Säure in das saure Salz verwandelt ist, wird die Bildung von neutralem Salz durch die Rothfärbung angezeigt. Zur Anwendung kam eine Lösung von 0·97485 *g* $H_2N_2O_2$ in 1 *l* und eine Kalilauge, von der 1 cm^3 0·02553 *g* KOH enthielt. 100 cm^3 der Säure brauchten, übereinstimmend in zwei Versuchen, 3·5 cm^3 Kalilauge. Das ergibt einen Kalihydratverbrauch von 0·088355 *g*. Bei Absättigung bis zu saurem Salz rechnet sich aus dem obigen Gehalte ein Verbrauch von 0·08805 *g* KOH. Beide Zahlen stimmen so gut, dass daraus die Möglichkeit einer directen acidimetrischen Gehaltsbestimmung unter Anwendung von Phenolphtaleïn gefolgert werden kann. Lackmus verhält sich ähnlich wie Phenolphtaleïn; auf Methylorange wirkt untersalpetrige Säure nicht ein. Aus Carbonaten und Bicarbonaten treibt Hyponitrose keine Kohlensäure aus; doch auch umgekehrt werden Hyponitrite von Kohlensäure nicht zersetzt.

Über das Verhalten der untersalpetrigen Säure gegenüber Jodkalium in saurer Lösung widersprechen sich die Angaben von Divers und Van der Plaats. Ersterer führt an, dass freie untersalpetrige Säure Jodlösung entfärbt und die Stärkebläuung verhindert, während Van der Plaats findet, dass Jodkaliumstärke dadurch blau gefärbt wird.

Diese Angabe fand ich ebensowenig bestätigt, wie jene von Divers.

Eine frisch bereitete, völlig reine Lösung von Hyponitrose färbt (mit Schwefelsäure) angesäuerte Jodkaliumstärkelösung nicht blau und scheidet kein Jod aus. Eine Verhinderung der mittelst salpetriger Säure erzeugten Blaufärbung war auch nicht bemerkbar. Um zu constatiren, ob eine Jodabsorption stattfindet, wurde folgender Versuch gemacht. Untersalpetrige Säure wurde mit Jodlösung geschüttelt, das überschüssige Jod durch Schwefelkohlenstoff entzogen und die so behandelte Hyponitroselösung mit Zink und Schwefelsäure und

Digitized by Google

mittelst Natriumamalgam reducirt. In beiden Fällen liess sich keine Spur von aufgenommenem Jod constatiren.

Hyponitrose macht also aus Jodkalium in saurer Lösung weder Jod frei, noch hindert sie die Blaufärbung der Jodstärke. Eine scheinbare Jodabsorption und Verhinderung der Blaufärbung kann gefunden werden, wenn die Hyponitroselösung saures Silberhyponitrit enthält, durch welches Jodsilber gebildet wird. Bei Anwendung von viel Hyponitrose und wenig salpetriger Säure kann es auch scheinen, dass die Blaufärbung gehindert wird, da beide Körper sich, wie früher erwähnt, zerstören.

Gegen reducirende Agentien erweist sich die untersalpetrige Säure sehr beständig. Bei einem Versuch wurde Hyponitrose in verdünnter Lösung mit einem Überschuss von Zink und Schwefelsäure gekocht und durch hierauf folgende 6stündige Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nicht zum Verschwinden gebracht. Auch der Reduction in alkalischer Lösung widersteht der Körper. Bei einem diesbezüglich angestellten Versuche wurde eine bestimmte Menge untersalpetriger Säure durch Behandlung mit mehr als der doppelten Menge Natriumamalgam als zur Überführung des Gesammtstickstoffes in Ammoniak nöthig war, nicht völlig zerstört.

Versetzt man eine Hyponitroselösung mit so viel Alkali, als zur Bildung von saurem Alkalisalz nöthig ist, so erhält man mit einer solchen Lösung bei Einwirkung auf viele Metallsalze Niederschläge, welche sich als die betreffenden Salze der untersalpetrigen Säure erweisen. Über deren Analyse und Eigenschaften will ich in einer späteren Mittheilung berichten.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Gintl für die mannigfache Förderung, welche derselbe mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Docenten L. Storch bin ich für viele werthvolle Rathschläge zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

XI. SITZUNG VOM 20. APRIL 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1893) des 14. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien übermittelt für die akademische Bibliothek ein Exemplar des von ihm herausgegebenen Werkes: »Die Adelsdocumente österreichischer Alchemisten und die Abbildungen einiger Medaillen alchemistischen Ursprunges«. Wien, 1893.

Ferner übersendet Herr Hofrath Bauer eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von Prof. Dr. R. Benedikt und Dr. H. Strache: »Zur Analyse der ätherischen Öle«.

Herr Privatdocent Ing. August Rosiwal in Wien macht eine vorläufige Mittheilung über eine neue Methode der Härtebestimmung durch Schleifen, nach dem Principe von Professor F. Toula.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Victor Schumann in Leipzig: »Über die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen«.

Herr Prof. Franz Toula überreicht zwei Abhandlungen als die beiden ersten Nummern einer Reihe von Publicationen,

Digitized by Google

welche er herauszugeben vor hat, unter der Bezeichnung: »Geologische Mittheilungen aus den Balkanländern«.

Die erste dieser Abhandlungen hat Herrn Prof. Dr. A. v. Koenen in Göttingen zum Verfasser und führt den Titel: »Über die unteroligocäne Fauna der Mergel von Burgas«.

Die zweite Arbeit: »Der Jura im Balkan nördlich von Sofia« ist vom Herausgeber und behandelt eine grössere Anzahl von Sammlungsobjecten, welche demselben von Herrn G. N. Zlatarski in Sofia zur Bearbeitung zugegangen sind.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

Gintl W. H., Über das Urson 246

Benedikt R. und *Strache* H., Zur Analyse der ätherischen Öle. (Mit 1 Textfigur) 261

Lachowicz Br., Über die Benzoin- und Benzil-Anilide 269

Thum A., Beiträge zur Kenntniss der untersalpetrigen Säure. (I. Mittheilung) 284

XI. Sitzung vom 20. April 1893: Übersicht 301

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 55 kr. = 3 Mk. 10 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Wollzeile 15) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. V. BIS VII. HEFT.

JAHRGANG 1893. — MAI BIS JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TAFEL UND 3 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1893.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 5. bis 7. Heftes Mai bis Juli 1893 des CII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XII. Sitzung vom 4. Mai 1893: Übersicht 305

XIII. Sitzung vom 12. Mai 1893: Übersicht 307

Wegscheider R., Über Opiansäureäthylester 309

— Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür 313

XIV. Sitzung vom 18. Mai 1893: Übersicht 321

Hosaeus W., Über die Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol 323

Bamberger M., Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze 333

Prelinger O., Zur Chemie des Mangans. (Mit 2 Textfiguren) . . . 345

Emich F., Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur) 363

Lippmann Ed. und *Fleissner F.*, Über das Pseudocinchonin . . . 371

XV. Sitzung vom 8. Juni 1893: Übersicht 379

XVI. Sitzung vom 15. Juni 1893: Übersicht 382

Herzig J. und *Zeisel S.*, Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (VIII. Abhandlung.) Die Constitution des Tetraäthylphloroglucins 383

XVII. Sitzung vom 22. Juni 1893: Übersicht 389

Wegscheider R., Über Protocatechualdehyd und dessen Überführung in Piperonal 391

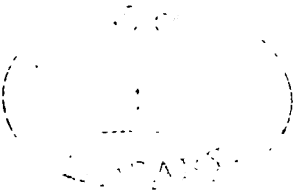
XVIII. Sitzung vom 6. Juli 1893: Übersicht 401

Hemmelmayr F. v., Über das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon 404

Skrauρ Zd. H., Einige Umwandlungen des Chinins 414

Pollak J., Über Amidoderivate des Phloroglucins 441

Digitized by Google



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XII. SITZUNG VOM 4. MAI 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Die Nachricht von dem am 19. April l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes emerit. Prof. Dr. Heinrich Durège in Prag wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 27. April l. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von der Versammlung zum Ausdrucke gebracht.

Se. k. und k. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Rainer setzt die kaiserl. Akademie in Kenntniss, dass Höchstderselbe die diesjährige feierliche Sitzung am 31. Mai als Curator der Akademie mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Secretär legt das erschienene Heft I und II (Jänner und Februar 1893) des 102. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Der Naturhistorische Verein der preussischen Rheinlande, Westphalens und des Regierungsbezirkes Osnabrück ladet zur Theilnahme an der Feier seines fünfzigjährigen Bestehens ein, welche derselbe anlässlich der 50. Generalversammlung zu Bonn am 23. und 24. Mai d. J. begehen wird.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übermittelt die eingelangten Berichte des k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant Herrn August Gratzl über seine Mission nach Jan Mayen im Jahre 1892, sowie über die von demselben während dieser Mission ausgeführten physikalischen Beobachtungen.

Digitized by Google

Das c. M. Prof. E. Ludwig übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds« von F. Emich.
2. »Zur Chemie des Mangans« von O. Prelinger.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über die Bestimmung eines Fundamentalsystems für einen gegebenen Gattungsbereich algebraischer Functionen einer Veränderlichen«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (7. Fortsetzung).

Herr Emanuel Puchberger, quiesc. k. k. Bezirkshauptmann in Wien, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Versuch der Aufstellung einer Formel für die allgemeine Integration der Differentialgleichungen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Versuche mit Wechselströmen«.

Herr Hofrath v. Lang übergibt ferner eine Arbeit des Dr. Gustav Jäger in Wien, betitelt: »Die Theorie der Wärmeleitung der Flüssigkeiten«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung: »Über die Bestimmung der Bahn eines Himmelskörpers aus drei Beobachtungen«.

Das c. M. Herr Custos Dr. Emil v. Marenzeller in Wien überreicht eine Mittheilung: »Über die Identität des ‚Cottonspinner' (*Holothuria nigra*) der Engländer mit *Holothuria forskalii* Chiaje und das Vorkommen von *Cucumaria koellikeri* Semp. im Atlantischen Ocean«

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 12. MAI 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft I und II (Jänner und Februar 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende zwei von Herrn Dr. R. Wegscheider ausgeführte Arbeiten:

1. »Über Opiansäureäthylester.«
2. »Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür.«

Herr Norbert Lorenz, k. k. Ministerial-Secretär im Ackerbauministerium, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, unter der Aufschrift: »Neue Multiplications-Methode, deren Werth auf die Verwendung beim Kopfrechnen beschränkt ist, bei diesem aber ausserordentlich grosse Vortheile gewährt, in der Voraussetzung, dass die Quadrate der zweizifferigen Zahlen gut memorirt sind.«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht: »Weitere Mittheilungen über die Antennengliederung und über die Gattungen der Cyclopiden.«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer aus Innsbruck überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Einige mathematische Theoreme.«

Herr Dr. Alfred Burgerstein überreicht eine Arbeit, betitelt: »Vergleichend anatomische Untersuchungen des Fichten- und Lärchenholzes.«

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Macfarlane, A., The Fundamental Theorems of Analysis generalized for Space. Austin, Texas, U. S. 1892; 8°.

Monet, E., Principes fondamentaux de la Photogrammétrie nouvelles solutions du Problème d'Altimétrie au moyen des Règles Hypsométriques. Paris, 1893; 8°.

Velenovský, J., Flora Bulgarica. Descriptio et enumeratio systematica Plantarum vascularium in principatu Bulgariae sponte nascentium. (Subventione summi C. R. Ministerii Cultus et Studiorum nec non Academiae Scientiarum, Artium et Literarum Imp. Francisci Josephi. Pragae, 1891; 8°.

Digitized by Google

Über Opiansäureäthylester

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Der bekannte, bei 92° schmelzende Opiansäureäthylester ist, wie ich vor einiger Zeit dargelegt habe,[1] als ψ-Ester aufzufassen. Es war vorherzusehen, dass die Darstellung des Opiansäureäthylesters mittelst jener Methoden, welche nach meinen Beobachtungen[2] zur Gewinnung wahrer Ester geeignet sind, zu einem isomeren Körper führen werde. Diese Erwartung ist durch den Versuch bestätigt worden.

I. Darstellung des Opiansäureäthylesters aus dem Silbersalz.

Opiansaures Silber wurde mit absolutem Alkohol und Äthyljodid (für 1 *g* Silbersalz 5 *cm*³ Alkohol und 0·5 *cm*³ Jodäthyl) übergossen und umgeschüttelt; dabei trat beträchtliche Erwärmung ein. Das Gemisch wurde einen Tag stehen gelassen, dann aufgekocht und vom Jodsilber abfiltrirt; die Lösung gab beim Verdunsten einen bei 52—62° schmelzenden Rückstand. Dieser wurde in wenig Alkohol gelöst, in viel siedendes Wasser gegossen und eine Viertelstunde gekocht; der Ester blieb theils ungelöst, theils krystallisirte er beim Erkalten aus, während etwas Opiansäure in Lösung blieb. Durch Auflösen in Benzol und Fällung mit Petroläther, sowie durch Behandlung mit kaltem, sehr verdünntem Ammoniak wurden die letzten Reste von Opiansäure beseitigt; schliesslich wurde der Ester durch

---

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 263 (1892).

[2] Ebenda, *3*, 357 (1882), *13*, 254 und 710 (1892).

Digitized by Google

Umkrystallisiren aus wenig Alkohol und durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Die Ausbeute ist gut.

II. Darstellung des Opiansäureäthylesters aus dem Säurechlorid.

Das nach meinen früheren Angaben[1] dargestellte Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure wurde nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol (16 cm^3 für 1 g angewendete Opiansäure) unter Kühlung übergossen und über Nacht stehen gelassen; die erhaltene Lösung wurde dann mit der $2^1/_2$-fachen Menge Wasser verdünnt und in die trübe Flüssigkeit ein Krystallsplitter des Äthylesters eingesät. Der Ester scheidet sich langsam ziemlich rein (Schmelzpunkt 62 bis 65°) in langen Nadeln aus. Ein weiterer Wasserzusatz gab bei Winterkälte eine zweite Krystallisation. Beide Fractionen zusammen wogen 64% vom Gewicht der in Arbeit genommenen Opiansäure. Die Mutterlauge wurde ausgeäthert; der Ätherrückstand krystallisirt sehr langsam. Als die ölgetränkten Krystalle auf eine Thonplatte gestrichen wurden, hinterblieb unreine Opiansäure (23% der angewendeten).

Die Ausfällung des Äthylesters erfordert mehr Wasser, als die des in gleicher Weise dargestellten Methylesters; die Ausbeute ist daher schlechter. Ob eine mässige Verminderung der oben angegebenen Alkoholmenge zweckmässig ist, habe ich nicht untersucht.

Die Reinigung des Äthylesters ist schwieriger, als die des Methylesters, da er entsprechend seinem niedrigeren Schmelzpunkt sich viel leichter ölig abscheidet.

III. Eigenschaften des Opiansäureäthylesters.

Der reine Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; die meisten dieser Lösungen lassen ihn beim Verdunsten in einer Eprouvette als Syrup zurück. In Wasser ist er

[1] Monatshefte für Chemie, *13*, 708 (1892).

Digitized by Google

schwer löslich und krystallisirt daraus unverseift in Nadeln. Er zeigt nicht die hervorragende Krystallisationsfähigkeit des Methylesters; vielmehr blieben Versuche zur Herstellung messbarer Krystalle erfolglos. Der Schmelzpunkt liegt bei $63^1/_2$ bis $64^1/_2°$.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_5$.

0·2731 *g* Substanz gaben 0·6044 *g* CO_2 und 0·1485 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144·04	60·50%	60·37%
H_{14}	14·04	5·90	6·06
O_5	80·00	—	—
	238·08		

Zur Ausführung der mitgetheilten Analyse habe ich mich, wie schon öfters, eines mir von Herrn Prof. Zeisel mitgetheilten und von ihm seit Jahren angewendeten Verfahrens bedient, dessen Einzelheiten derselbe wohl gelegentlich veröffentlichen wird (Verbrennung der im Schiffchen befindlichen Substanz im Sauerstoffstrom in einer mit gekörntem Bleichromat beschickten Röhre). Mit Kupferoxyd lässt sich der Äthylester nicht gut verbrennen (gefunden 59·84% C, 6·03% H).

Die gleiche Schwerverbrennlichkeit zeigt auch der Opiansäuremethylester (mit Kupferoxyd gefunden 57·66, 58·20% C statt 58·92%), während der Methyl-ψ-Ester ohne Schwierigkeit stimmende Zahlen gibt. Dieser eigenthümliche Unterschied zwischen den wahren Estern und ψ-Estern kann in gewissem Sinne als Stütze für die ihnen zugeschriebenen Constitutionsformeln betrachtet werden; denn bei wahren Carbonsäureestern ist Schwerverbrennlichkeit schon mehrmals beobachtet worden. Ohne auf vollständige Berücksichtigung der einschlägigen Literatur Anspruch zu machen, erwähne ich beispielsweise das Colchicin (Methylester des Colchiceïns)[1]

[1] Zeisel, Monatshefte für Chemie, 7, 576 (1886).

Digitized by Google

und den Acetessigestermonocarbonsäureäthylester.[1] Ich hebe noch besonders hervor, dass unter den angeführten schwerverbrennlichen Estern sich nicht nur Äthyl-, sondern auch Methylester befinden (Opiansäureester, Colchicin). Es ist daher zu bezweifeln, dass der Claisen'sche Erklärungsversuch für diese Erscheinung ganz zutreffend ist.

---

[1] Claisen, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft *25*, 1765 und 1768 Anm. (1892).

Digitized by Google

Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

In den meisten Handbüchern[1] wird angegeben, dass das Kupfersulfür bei Luftabschluss (auch im Wasserstoffstrome) hohe Temperaturen ohne Zersetzung verträgt. Dementsprechend wird für den Zweck der quantitativen Kupferbestimmung die Vorschrift gegeben, das Kupfersulfid behufs Überführung in das Sulfür im Wasserstoffstrome zu glühen, und zwar entweder ohne nähere Angabe über die einzuhaltende Temperatur, oder mit dem Zusatze: »stark, am besten am Gasgebläse«.[2]

Eine Durchsicht der neueren Literatur, zu der mich eine mit dem Vorigen im Widerspruch stehende Wahrnehmung bei der Ausführung einer Kupferbestimmung veranlasste, ergab aber, dass die Beständigkeit des Kupfersulfürs gegen Wasserstoff in der Glühhitze mit Grund bezweifelt werden darf.

Pickering[3] gibt an, dass Wasserstoff auf Kupfersulfür bei Temperaturen über 600° unter Bildung von metallischem Kupfer und Schwefelwasserstoff einwirkt.

Uhl,[4] dem Pickering's Beobachtung unbekannt geblieben zu sein scheint, fand ebenfalls, dass Kupfersulfür bei schwacher

---

[1] Z. B. in Fresenius, Quant. Analyse, 6. Auflage, *1*, 187 (1875); Michaelis, Ausführliches Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Abth., 897 (1884); Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, *6*, 313 (1888).

[2] Fresenius, Quant. Analyse, *1*, 334; Michaelis, Lehrbuch der anorg. Chemie, 3. Abth., 928.

[3] Fittica's Jahresber. für 1881, S. 261.

[4] Berichte der Deutschen chem. Ges. *23*, 2153 (1890).

Digitized by Google

Rothgluth durch Wasserstoff zu Kupfer reducirt wird, und schloss daraus, dass die übliche quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür keine genauen Resultate liefern könne.

Beide Angaben scheinen wenig Beachtung gefunden zu haben; sie sind z. B. in der Zeitschrift für analytische Chemie nicht referirt. Ihnen steht die auffällige Thatsache gegenüber, dass von Analytikern die vielgebrauchte Methode der Kupferbestimmung als Sulfür bisher nicht bemängelt wurde. Ich habe daher zur Erledigung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen das Kupfer als Sulfür bestimmt werden kann, einige Versuche angestellt.

I. Verhalten des Kupfersulfürs im Wasserstoffstrom.

Das Ausgangsmaterial bildete reiner, krystallisirter Kupfervitriol. Legt man der Berechnung die Atomgewichte Cu = 63·44, S = 32·06, O = 16·00, H = 1·0032 zu Grunde, so ergibt die Formel $CuSO_4.5H_2O$, dass aus 100 Theilen Kupfervitriol 31·85 Theile Kupfersulfür oder 31·84 Theile Kupferoxyd erhalten werden müssen.

Aus 0·9129 *g* Kupfervitriol wurde das Kupfer mit Kalilauge ausgefällt. Man erhielt 0·2916 *g* (I) CuO oder 31·94% vom Gewichte der angewandten Substanz; die Theorie verlangt 0·2906 *g* CuO. Dieses Kupferoxyd wurde dreimal mit etwas Schwefel in einem durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom je eine halbe Stunde gelinde geglüht. Die Wägungen ergaben 0·2908 (II), 0·2913 (III), 0·2906 (IV) *g* Cu_2S (31·83 bis 31·91% des Kupfervitriols), statt der von der Theorie geforderten 0·2907 *g*.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung			
I	II	III	IV
100·33	100·02	100·19	99·95 Theile.

Das aus 1·1470 *g* Kupfervitriol durch Fällung in der Hitze erhaltene Kupfersulfid, welches nach der Theorie 0·3653 *g* Cu_2S liefern soll, wurde nach dem Veraschen des Filters in einen glasirten Rose'schen Tiegel gebracht und in einem durch

Digitized by Google

Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom eine halbe Stunde mit kleiner Flamme eines Bunsenbrenners zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt, dann im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Um einen Anhaltspunkt über die im Inneren des Tiegels herrschende Temperatur zu erhalten, wurde die gleiche Flamme sofort nach ihrer Entfernung vom Rosetiegel benützt, um bedeckte Porzellantiegel in gleicher Weise zu erhitzen, in welche eine kleine Menge einer Substanz von bekanntem Schmelzpunkt gebracht worden war. So ergab sich, dass die erreichte Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Kaliumjodids (639° nach Carnelley) und Kaliumbromids (703°) lag; die Angabe bezieht sich auf die dem Tiegelboden benachbarten Theilchen. Diese Art der Temperaturschätzung ist aus leicht ersichtlichen Gründen nicht besonders genau, aber für den vorliegenden Zweck genügend, da eine analytische Methode, welche eine genauere Regelung der Glühtemperatur erfordern würde, wohl als praktisch unbrauchbar bezeichnet werden müsste.

Das so erhaltene Kupfersulfür wog 0·3640 *g* (I), nach neuerlichem halbstündigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur 0·3637 *g* (II), oder 31·74 und 31·71% der abgewogenen Substanz.

Nun wurde eine halbe Stunde mit voller Flamme eines guten Bunsenbrenners derart erhitzt, dass die Flammenspitze den Tiegelboden bespülte. Die Temperatur lag zwischen den Schmelzpunkten des Natriumchlorids (776°) und Natriumcarbonats (818°). Die Wägung ergab 0·3634 *g* (III); am Boden des Tiegels bemerkte man bereits geröthete Stellen.

Als dann mit starker Bunsenflamme eine halbe Stunde so erhitzt wurde, dass die Flamme den grössten Theil des Tiegels umspülte, sank das Gewicht des Kupfersulfürs auf 0·3603 *g* (IV) (31·41% des Kupfervitriols). Natriumcarbonat kam unter gleichen Umständen noch nicht zum Schmelzen. Die Röthung des Tiegelinhaltes hatte erheblich zugenommen, betraf aber wieder wesentlich die in der Nähe des Tiegelbodens befindlichen Theile.

Halbstündiges Erhitzen mit dem Teclubrenner (der Natriumcarbonat auch nicht zu schmelzen vermochte) verminderte das

Digitized by Google

Gewicht des Tiegelinhaltes bis 0·3578 *g* (V), die Wiederholung der Operation (allerdings bei geringerem Gasdruck) nur mehr bis 0·3573 *g* (VI).

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung					
I	II	III	IV	V	VI
99·64	99·56	99·48	98·63	97·95	97·81 Theile.

Durch gelindes Glühen mit etwas Schwefel im Wasserstoffstrom stieg das Gewicht des Tiegelinhalts wieder auf den Anfangswerth.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass beim Erhitzen zur schwachen Rothgluth genügend richtige Zahlen erhalten werden.[1] Bei höherer Temperatur dagegen werden die dem Tiegelboden benachbarten, also am stärksten erhitzten Theilchen des Kupfersulfürs in metallisches Kupfer übergeführt. Die Reduction verläuft langsam; es ist daher begreiflich, dass auch bei zu starkem, aber genügend kurzem Glühen annähernd richtige Analysenresultate erhalten werden können.

Eine vollständige Reduction grösserer Mengen von Kupfersulfür ist mit einer Flamme, welche dem Tiegelboden eine Temperatur von ungefähr 800° ertheilt, nicht zu erzielen. Wohl aber gelingt dies ziemlich mit kleinen Mengen.

0·0482 *g* Cu_2S wurden mit dem Teclubrenner im Wasserstoffstrome stark geglüht. Nach $1^1/_2$ Stunden war das Gewicht 0·0458 *g*, nach weiteren $1^1/_2$ Stunden 0·0427 *g*, nach weiteren 3 Stunden 0·0394 *g*. Der Tiegelinhalt war dann ganz roth; die Gewichtsabnahme betrug 0·0088 *g* oder 18·3% des Kupfersulfürs (berechnet für Überführung des Sulfürs in Metall 20·2%).

Die Reduction des Kupfersulfürs geschieht durch den Wasserstoff direct (ohne Mitwirkung seiner gewöhnlichen Verunreinigungen). Dies ist schon angesichts der von Pickering und Uhl beobachteten Schwefelwasserstoffentwicklung höchst wahrscheinlich.

---

[1] Eine Einschränkung erleidet dieser Satz bezüglich grosser Niederschläge; bei 3 *g* Kupfersulfür werden die oberen Theile zu wenig erhitzt, wenn man nicht die unteren überhitzen will.

Digitized by Google

Von den Verunreinigungen könnte insbesondere Sauerstoff zur Bildung von metallischem Kupfer führen; entweder dadurch, dass er Kupferoxyd bildet, welches dann entweder durch den Wasserstoff reducirt wird, oder auf überschüssiges Kupfersulfür einwirkt unter Bildung von Metall und Schwefeldioxyd, oder dadurch, dass sich im Rosetiegel zuerst Wasserdampf bildet, welcher nach Regnault[1] allerdings bei Rothgluth auf Kupfersulfür wenig einwirkt, bei Weissgluth aber metallisches Kupfer und unter Anderem auch Schwefelwasserstoff liefert. Ich habe daher noch einen Versuch mit gereinigtem Wasserstoff ausgeführt.

Ungefähr $^1/_2$ *g* reines (durch gelindes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhaltenes und von rothen Stellen freies) gepulvertes Kupfersulfür wurde in die Biegung einer engen U-Röhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht. Durch den einen Schenkel wurde Wasserstoff eingeleitet; derselbe wurde in einem Kipp'schen Apparate entwickelt und passirte eine Waschflasche mit einer Auflösung von Bleizucker in Kalilauge, einen Trockenthurm, der mit Silbersulfatlösung getränkte Bimssteinstücke enthielt, eine zweite Waschflasche mit Bleizucker-Kalilauge, eine 5 *mm* weite, schwer schmelzbare Röhre, welche zum Glühen erhitzt wurde, eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung, zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und eine Chlorcalciumröhre, deren Gewicht sich während des Versuches nicht änderte. Das aus dem zweiten Schenkel des U-Rohres entweichende Gas wurde in eine Eprouvette mit einer Auflösung von Bleizucker in Kalilauge geleitet. Der das Kupfersulfür enthaltende Theil der U-Röhre wurde zuerst in einen mit Kochsalz gefüllten Platintiegel eingesetzt und eine Viertelstunde erhitzt. Das Kochsalz im Tiegel schmolz nur theilweise; die Temperatur des Kupfersulfürs erreichte daher ungefähr 770°. Es trat mässige Schwefelwasserstoffentwicklung ein; bei welcher Temperatur sie begann, habe ich nicht ermittelt. Dagegen war das Sulfür noch kaum spurenweise geröthet. Nun wurde der Platintiegel entfernt und

[1] Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, *4*, 741.

Digitized by Google

die Röhre direct mit dem Teclubrenner eine Viertelstunde erhitzt. Dabei wurde unter stärkerer Schwefelwasserstoffentbindung der an der Röhrenwand anliegende Theil der Substanz geröthet; allein immerhin betraf die Reduction nur einen kleinen Theil der gesammten Substanz. Das Ergebniss dieses Versuchs steht mit den bei der Analyse gemachten Beobachtungen im Einklang.

Für die Bestimmung des Kupfers als Sulfür ist daher Erhitzen im Wasserstoffstrom zur gelinden Rothgluth (so dass die am Tiegelboden anliegenden Theile höchstens auf 650° erhitzt werden) vorzuschreiben.

Ich bemerke noch, dass beim starken Glühen von Kupfersulfür im Leuchtgasstrom ebenfalls eine Gewichtsabnahme eintritt; die Röthung ist aber verhältnissmässig unbedeutend, wahrscheinlich weil sich kohlige Substanzen am Tiegelinhalt abscheiden. Als ich hierauf an der Luft den unbedeckten Tiegel zweimal kurz (bis eben zum Rothglühen des Bodens) erhitzte, trat starke Röthung auf; das Gewicht wuchs dabei auffälligerweise über das Gewicht des angewandten reinen Kupfersulfürs hinaus und sank dann bei längerem Glühen ungefähr auf den normalen, dem gebildeten Kupferoxyd zukommenden Werth. Diese Beobachtung lässt die Ersetzung des Wasserstoffs durch Leuchtgas beim Reduciren oder Glühen unter Luftabschluss für quantitative Zwecke als bedenklich erscheinen.

II. Verhalten des Kupfersulfürs gegen Schwefelwasserstoff.

Um die sorgfältige Regelung der Temperatur, welche beim Glühen von Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom nothwendig ist, zu umgehen, habe ich die Anwendung des Schwefelwasserstoffstromes versucht; man erhält jedoch so zu hohe Werthe.

Die 0·2906 *g* Kupfersulfür, welche aus Kupferoxyd erhalten worden waren (siehe die erste Analyse), wurden mit etwas Schwefel durch die rauschende Flamme eines Teclubrenners zweimal in einem mit Wasser gewaschenen und durch zwei Chlorcalciumröhren getrockneten Schwefelwasserstoffstrom je eine halbe Stunde erhitzt. Die Flamme schmolz in einem Porzellantiegel Natriumchlorid, aber nicht Natriumcarbonat. Die Wägung ergab nach dem ersten Glühen 0·2990 (I),

Digitized by Google

nach dem zweiten 0·2992 *g* (II). Nun wurde wieder im Schwefelwasserstoffstrom zehn Minuten am Gasgebläse geglüht; die erreichte Temperatur lag zwischen den Schmelzpunkten des Natriumsulfats (865°) und Silbers (954° nach Violle). Das Gewicht sank dadurch auf 0·2955 *g* (III). Durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrom ging das Gewicht auf seinen Anfangswerth zurück.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung		
I	II	III
102·84	102·91	101·63 Theile.

Aus 1·3382 *g* Kupfervitriol (welche nach der Theorie 0·4262 *g* Cu_2S liefern sollen) wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und das getrocknete Kupfersulfid mit Schwefelpulver im getrockneten Schwefelwasserstoffstrom eine halbe Stunde auf ungefähr 720° erhitzt (Kaliumbromid schmolz, Calciumchlorid begann eben zu schmelzen). Das Gewicht des Tiegelinhalts betrug dann 0·4338 *g* (I) oder 32·42% des Kupfervitriols. Erhitzen auf etwas höhere Temperatur (zwischen den Schmelzpunkten des Calciumchlorids [723°] und Natriumchlorids) bewirkte keine Gewichtsabnahme. Beim halbstündigen Erhitzen mit starker Tecluflamme (Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Natriumchlorids und Natriumcarbonats; letzteres erweichte etwas) ging das Gewicht auf 0·4327 *g* (II) zurück und blieb dann auch bei zehn Minuten langem Erhitzen mit dem Gasgebläse constant. Durch halbstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom (Temperatur zwischen den Schmelzpunkten des Kaliumjodids und Kaliumbromids) ging das Gewicht auf 0·4273 *g* (III) oder 31·93% des Kupfervitriols zurück.

Statt 100 Theilen Kupfer wurden gefunden

bei Wägung		
I	II	III
101·78	101·52	100·26 Theile.

Digitized by Google

Im Schwefelwasserstoffstrom lässt sich also reines Kupfersulfür nicht erhalten; offenbar bleibt etwas Sulfid unzersetzt.

Ob sich im Kohlensäurestrom innerhalb eines genügend weiten Temperaturintervalls reines Kupfersulfür erhalten lässt, habe ich nicht untersucht. Die vorliegenden Angaben machen es nicht gerade wahrscheinlich. Busse[1] fand im Kohlensäurestrom 100·46 und 100·41 Theile Kupfer statt 100, während er im Wasserstoffstrom 99·99 und 99·97 Theile erhielt. Andererseits soll sich nach Hittorf[2] aus dem Sulfür im Kohlensäurestrom metallisches Kupfer bilden.

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, *17*, 55 (1878).

[2] Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie, *3*, 618.

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 18. MAI 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Die Niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn ladet die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres fünfundsiebzigjährigen Bestehens am 2. Juli d. J. ein.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien, betitelt: »Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze« von Dr. Max Bamberger.

Der Secretär legt eine von Herrn Carl Eberl, k. k. Post-Official in Marburg, eingesendete Abhandlung vor, betitelt: »Theorie der solaren Revolutionen«.

Das w. M. Herr k. u. k. Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine ichthyologische Abhandlung unter dem Titel: »Ichthyologische Beiträge« (XVI).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine von Herrn Johann Zuchristian im physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck ausgeführte Arbeit: »Über den Einfluss der Temperatur auf die Potentialdifferenzen des Wechselstrom-Lichtbogens«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Ad. Lieben überreicht eine von Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über die Einwirkung von Natrium auf Ortho-Dibrombenzol« von Wilhelm Hosaeus.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Professor J. Wiesner überreicht eine Abhandlung: »Photometrische Untersuchungen auf pflanzenphysiologischem Gebiete.« I. Orientirende Versuche über den Einfluss der sogenannten chemischen Lichtintensität auf den Gestaltungsprocess der Pflanzen.«

Herr Prof. Dr. Jos. Finger macht eine vorläufige Mittheilung über die Ergebnisse seiner theoretischen Untersuchungen über die Beziehung zwischen den Spannungen und den Deformationselementen bei einem elastisch isotropen Körper.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über das Pseudocinchonin«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bulletin of the Geological Institution of the University of Upsala. Vol. I, No. 1, 1892. Upsala, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol

von

Wilhelm Hosaeus.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol hat Prof. G. Goldschmiedt[1] auf das Interesse hingewiesen, welches das Studium der Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol bietet. Nachdem die Frage nach einer bequemen Darstellungsweise des Orthodibrombenzols durch F. Schiff[2] ihre Erledigung gefunden, habe ich es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternommen, dieser Frage näher zu treten und gleichzeitig die Moleculargewichtsbestimmungen der bei der Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol erhaltenen Körper der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ nachzutragen. Es gelang leicht, eine bessere Ausbeute an Orthodibrombenzol zu erzielen, nachdem ich in der Darstellungsweise desselben eine kleine Veränderung hatte eintreten lassen, es sei mir der Übersicht halber gestattet, Schiff's Methode mit meinen Abänderungen hier in Kürze mitzutheilen.

Darstellungsweise des Orthodibrombenzols.

Monobrombenzol wurde allmälig in die sechs- bis siebenfache Menge in Eis gekühlter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·53 gegossen, worauf das Ganze erstarrte. Der erhaltene Krystallbrei wurde in Wasser gegossen, auf der Saug-

[1] Monatshefte, 1886, S. 40.

[2] Monatshefte, 1890, S. 329.

Digitized by Google

pumpe abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde als erste Fraction *p*-Nitrobrombenzol erhalten, welches sofort den richtigen Schmelzpunkt 127° zeigte. Erst als weitere Fraction wird die entsprechende Orthoverbindung vom Schmelzpunkt 41° erhalten. Ich kann die von Schiff angegebene Ausbeute von 80% an *p*-Nitrobrombenzol vollauf bestätigen. Die Einführung des zweiten Bromatoms wurde nach der von Scheufelen[1] angegebenen Methode vorgenommen. Je ein Rohr wurde mit 14 *g* *p*-Nitrobrombenzol, 4 *g* sublimirtem Eisenchlorid und 11·2 *g* Brom, das zuvor mit Schwefelsäure getrocknet wurde, beschickt und durch 50 Stunden auf 90° erhitzt. Die erhaltene rothbraune, zähflüssige Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen, bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen und hierauf aus heissem 90%-Alkohol umkrystallisirt, wobei das zu erwartende Dibromnitrobenzol in Gestalt von gelblichweissen Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkte 59° erhalten wurde. Weitere Fractionen, die sich nach dem Einengen der Mutterlauge als gelbes Öl abschieden, konnten nur nach der Destillation im Vacuum und abermaligem Umkrystallisiren aus heissem 90%-Alkohol zum Erstarren gebracht werden. Übereinstimmend mit der Angabe Schiff's erhielt auch ich 90% der sich aus dem angewendeten Nitrobrombenzol berechnenden Menge dieser Verbindung.

Dieselbe wurde mittelst der berechneten Menge Zinn und Salzsäure reducirt, das erhaltene schön krystallisirte Zinndoppelsalz in warmem Wasser gelöst und mit ziemlich concentrirter Kalilauge bis zum Lösen des entstandenen Zinnniederschlages versetzt, wobei sich das Orthodibromanilin in Gestalt reinweisser Flocken abschied, das nun abgesaugt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen wurde. Die Ausbeute an Dibromanilin betrug 92—93% der theoretisch berechneten Menge, bezogen auf Dibromnitrobenzol. Da dasselbe, ohne vorher umkrystallisirt zu werden, sofort den von Körner[2] angegebenen Schmelzpunkt 80·4° zeigte, somit sich

[1] Annalen der Chemie, 231, S. 169.

[2] Jahresbericht, 1875, S. 305.

Digitized by Google

als rein erwies, konnte es direct der Diazotirung unterzogen werden. Behufs Eliminirung der Amidogruppe wurde anfangs, wie es auch Schiff gethan, die von Meyer und Stüber[1] angegebene Methode in Anwendung gebracht, die sich jedoch in diesem Falle nicht als zweckmässig erwies. Das vollkommen trockene Orthodibromanilin wurde in äthylnitrithältigen Alkohol, der in Eis möglichst gut gekühlt war, allmälig eingetragen.

Die Flüssigkeit, die eine braunrothe Färbung annahm, schied nach einigem Stehen einen gelb gefärbten krystallinischen Körper ab, den ich behufs näherer Untersuchung aus heissem Alkohol umkrystallisiren wollte. Doch schon bei gelindem Erwärmen trat eine plötzliche Reaction unter stürmischer Gasentwicklung und Aufschäumen der Flüssigkeit ein, wobei sich der oben erwähnte krystallinische Körper vollständig zersetzte. Meine Vermuthung, in Folge dieser plötzlichen Reaction eine schlechte Ausbeute zu erzielen, fand ihre volle Bestätigung. Ich erhielt aus 80 *g* Nitroorthodibrombenzol 6 *g* reines Orthodibrombenzol, entsprechend 9% der berechneten Menge. Eine viel bessere Ausbeute wurde erzielt, als die Diazotirung in schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde. Je 10 *g* Dibromanilin wurden in kaltem Alkohol gelöst und dieser Lösung die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt, wobei das schwefelsaure Salz des Dibromanilins in Gestalt eines weissen Krystallbreies ausfiel. Wurde hierauf ein kleiner Überschuss über die berechnete Menge Äthylnitrits zugefügt, so ging unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit der Krystallbrei wieder ganz allmälig in Lösung. Diese Flüssigkeit wurde durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, doch trat schon bei gelindem Erwärmen ganz langsame Gasentwicklung ein, die bis zum Ende der Reaction sehr ruhig verlief. Nach einigem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt und aus dem rothbraunen, etwas zähflüssigen Rückstande das Orthodibrombenzol durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Bemerkt sei noch, dass mit dem abdestillirten Alkohol stets merkliche Mengen von Dibrombenzol mit übergehen, es daher

[1] Annalen der Chemie, 165, S. 169.

Digitized by Google

angezeigt ist, denselben mit Wasser stark zu verdünnen und das ausgeschiedene Öl mit Äther zu extrahiren. Bei dieser Art des Diazotirens erhielt ich aus 150 *g* Nitroorthodibrombenzol 90 *g* Orthodibrombenzol als Rohproduct, welche nach abermaliger Reinigung durch Trocknen mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation 87 *g* reines Präparat lieferten, was einer Ausbeute von 69% der aus dem angewandten Nitroorthodibrombenzol theoretisch möglichen Menge entspricht. Neben dieser glänzenden Ausbeute sind aber die Vorzüge dieser letzteren Art des Diazotirens auch darin zu suchen, dass die Harzbildung hiebei eine sehr geringe ist, während sie bei der ersteren eine äusserst grosse ist, was das Übertreiben des Orthodibrombenzols mit Wasserdampf wesentlich erschwert und verlangsamt. Verfährt man auf diese beschriebene Weise, so kann man aus 100 *g* Monobrombenzol 73 *g* Orthodibrombenzol, das ist 48—50% der theoretisch möglichen Menge erhalten, so dass dieser bisher so schwer zugängliche Körper nunmehr leicht in grösseren Quantitäten dargestellt werden kann.

Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol.

Die Reaction wurde in ganz gleicher Weise, wie es seinerzeit mit dem Meta- und Paradibrombenzol geschehen war, geleitet, indem Orthodibrombenzol in mit Chlorcalcium und Natrium völlig entwässertem Äther gelöst, so lange mit drahtförmigem Natrium am Rückflusskühler gekocht wurde, als noch Einwirkung zu bemerken war. Zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit wurde das Kühlrohr mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Der Beginn der Reaction ist durch das Auftreten kleiner schwarzer Punkte auf der blanken Oberfläche des Natriums charakterisirt. Dieselben nehmen an Zahl und Grösse mit der Dauer der Einwirkung zu, bis mit der Zeit das Natrium mit einer schwarzbraunen Kruste umgeben ist. Durch Drücken mit einem Glasstabe lässt sich dieselbe leicht entfernen und neue, blanke Angriffsstellen des Natriums blosslegen. Nach einer Einwirkung von 200 Stunden, nach welcher Zeit die Reaction beendet schien, wurde der Versuch unterbrochen. Es wurde zunächst von dem darin befindlichen Niederschlage filtrirt, dieser bis zur völligen Oxydation des noch vorhandenen

Digitized by Google

Natriums mit wasserhältigem Äther behandelt und die ätherischen Extracte vereinigt. Der in Äther unlösliche Antheil bestand der Hauptmenge nach aus Bromnatrium und Ätznatron. Nach dem Behandeln desselben mit Wasser blieb nur eine so geringe Menge eines gelben amorphen Körpers zurück, dass keine nähere Untersuchung desselben vorgenommen werden konnte. Das Hauptproduct war daher in meinem Falle in der ätherischen Lösung zu suchen, während die von Goldschmiedt bei der gleichen Behandlung der Meta- und Paraverbindung erhaltenen Substanzen in Äther unlöslich, sich im Niederschlage befanden und durch Wasser von dem gebildeten Bromnatrium getrennt werden konnten. Die ätherische Lösung, welche braun gefärbt ist und deutlich grün fluorescirt, wurde zunächst durch Destillation vom Äther befreit. Nachdem der Äther völlig abdestillirt war und im Kochsalzbade erhitzt wurde, gingen unter 100° einige Tropfen einer klaren farblosen Flüssigkeit über, die dem Geruch nach Benzol vermuthen liessen. In der mit derselben vorgenommenen Reaction, Überführung in Nitrobenzol, darauffolgende Reduction zu Anilin und Nachweis desselben mittelst Chlorkalkes fand diese Vermuthung ihre Bestätigung. Der nach oben erwähnter Destillation erhaltene Rückstand, der eine braune durchsichtige Masse vorstellte, die deutlich nach Diphenyl roch, wurde nun mit Benzol behandelt, in welchem er sich sehr leicht löste. Auch diese Lösung hatte eine braune Färbung mit deutlich grüner Fluorescenz. Dieselbe wurde unter beständigem Umschütteln in die acht- bis zehnfache Menge Alkohols gegossen, wodurch ein gelber amorpher Körper niedergeschlagen wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch noch zweimaliges Lösen in Benzol und Ausfällen durch Alkohol gereinigt. Die Filtrate, die eine weingelbe Färbung hatten, wurden vereinigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Benzols blieb ein brauner zäher Rückstand zurück. Derselbe wurde aus einem Retörtchen destillirt und auf Uhrgläsern mehrere Fractionen des Destillates aufgefangen. Durch Sublimation auf dem Wasserbade erhielt ich in einem darüber gestülpten Trichter schillernde Blättchen, welche, nach Geruch und Schmelzpunkt (70°) zu schliessen, Diphenyl waren. Nach der Sublimation des Diphenyls blieb am Uhrglase ein ganz

Digitized by Google

geringer krystallinischer Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte.

Die schwerer flüchtigen Antheile bestanden, wie auch bei den isomeren Meta- und Parakörpern, aus dicken zähen Substanzen, die bromhältig waren, aus denen aber keine reinen Substanzen abgeschieden werden konnten. Das Hauptreactionsproduct ist der aus der Benzollösung durch Ausfällen mit Alkohol erhaltene Körper. Er stellt ein gelbes amorphes Pulver dar, das beim Erhitzen im Röhrchen bei 245° zu sintern beginnt, sich hierauf bald dunkel färbt und weich wird und um 280 bis 290° schmilzt. Die mit diesem Körper vorgenommene Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2847 *g* Substanz gaben 0·8476 *g* Kohlensäure und 0·1252 *g* Wasser.
II. 0·4121 *g* Substanz gaben 0·1346 *g* Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
	I	II	
C	81·19%	—	81·53%
H	4·88	—	4·52
Br	—	13·89%	13·93

Es bildet sich also auch bei der Behandlung des Orthodibrombenzols mit Natrium wie bei den Isomeren der Meta- und Parareihe vorzugsweise ein Körper von der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$, dessen Constitution durch die kettenförmige Aneinanderlagerung von dreizehn in der Orthostellung mit einander verknüpften Phenylenen zu erklären wäre, von denen die beiden endständigen noch je Ein Bromatom, ebenfalls in der Orthostellung mit dem an dieses Phenylen verknüpften Phenylen enthalten. Er wäre somit als ein *o*-Tridekaphenylendibromid zu bezeichnen. Die für Meta- und Paradibrombenzol aufgestellte Reactionsgleichung

$$13\,C_6H_4Br_2 + 12\,Na_2 = Br(C_6H_4)_{13}Br + 24\,NaBr$$

wäre demnach auch für die Orthoverbindung giltig, wenn man, wie dort, von den nebenher verlaufenden Processen absieht. Es sei jedoch erwähnt, dass die Ausbeute bei der Orthoverbindung

Digitized by Google

eine weniger ergiebige ist. Der Körper unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die Löslichkeit in Äther. Gegen die übrigen Lösungsmittel zeigt er genau dasselbe Verhalten. Er ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Goldschmiedt hat bei dem Versuche mit Paradibrombenzol nach 130stündiger und nach ungefähr ebenso langer Einwirkung beim Metadibrombenzol Körper von derselben Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ erhalten, wie ich nun beim Orthodibrombenzol nach 200stündiger Einwirkung von Natrium. Goldschmiedt hat jedoch nicht ermittelt, ob durch längere oder etwa abgeänderte Einwirkung eine noch weitergehende Verknüpfung von Benzolresten möglich sei. Ich habe zu diesem Zwecke einige Versuche zunächst mit der Orthoverbindung ausgeführt, weil ich der Meinung war, dass diese wegen ihrer Löslichkeit in Äther die meiste Aussicht auf Erfolg bieten würde. Ich will vorgreifend erwähnen, dass diese Versuche, sowie analoge, später mit der Paraverbindung ausgeführte, durchwegs ohne Resultat verliefen, und dass stets aus dem Reactionsproduct wieder die Verbindungen $C_{78}H_{52}Br_2$ unverändert und nahezu ohne Verlust wiedergewonnen werden konnten. Der Körper wurde zunächst in absolutem Äther gelöst und nochmals durch 100 Stunden in der früher beschriebenen Weise mit Natrium behandelt. Dass keine weitere Reaction mehr eingetreten ist, liess sich schon aus dem unveränderten Aussehen des Natriumdrahtes erschliessen. Nachdem der Äther abdestillirt war, wurde der Rückstand wieder in Benzol gelöst und durch Alkohol gefällt, was einigemale wiederholt wurde. Der erhaltene Körper, der ganz dieselben Eigenschaften hatte wie der früher beschriebene, zeigte denselben Schmelzpunkt um 290° und gab auch bei der Analyse die erwarteten Zahlen:

0·2457 *g* Substanz gaben 0·7341 *g* Kohlensäure und 0·099 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
C.....	81·48%	81·53%
H	4·57	4·52

Digitized by Google

Durch diesen Versuch ist festgestellt, dass unter den beobachteten Versuchsbedingungen der fertiggebildete Körper durch Natrium nicht mehr angegriffen wird, und dass es also auf diese Weise nicht gelingt, eine Verbindung mit doppelter Zahl von Kohlenstoffatomen zu gewinnen. Es erübrigte noch der Nachweis, ob Natrium vermöge, durch Entziehung von Brom die Bildung von Substanzen mit höherem Moleculargewicht zu veranlassen, wenn ein Gemisch der Verbindung $C_{78}H_{52}Br_2$ mit Orthodibrombenzol in absolut ätherischer Lösung mit Natrium gekocht wird. Es wurde daher abermals in absolutem Äther gelöst und bei Gegenwart von etwas Orthodibrombenzol der Natriumbehandlung unterzogen. Nachdem durch 100 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde, wurde der Äther abdestillirt, der Rückstand in Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich wieder der amorphe gelbe Körper abschied. Er wurde durch dreimaliges Lösen in Benzol und Fällen durch Alkohol gereinigt und zeigte hierauf denselben Schmelzpunkt um 285° wie früher. Auch bei der Analyse wurden mit den früheren übereinstimmende Zahlen erhalten.

0·2122 *g* Substanz gaben 0·6332 *g* Kohlensäure und 0·0924 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
C	81·38%	81·53%
H	4·83	4·52

Aus den angeführten Versuchen geht nun hervor, dass mit der Verknüpfung von 13 Phenylenen die Reaction ihre Grenze erreicht hat. Die Möglichkeit einer vollständigen Entbromung der drei isomeren Dibrombenzole durch Natrium erscheint völlig ausgeschlossen. Auch der Versuch, ohne Lösungsmittel zu operiren und das Natrium bei 224°, dem Siedepunkte des Orthodibrombenzols auf dasselbe einwirken zu lassen, führte nicht zum Ziele. Wie es bereits Riese[1] bei seinen Versuchen am Paradibrombenzol beobachtet hat, trat auch hier zu energische Reaction ein, wobei die ganze Masse verkohlte. Die Entbromung durch andere Mittel zu erreichen, war ebenso unmöglich wie

[1] Annalen der Chemie, 164, S. 161.

Digitized by Google

durch Natriumeinwirkung; dennoch mögen die angestellten Versuche, da sie einiges Interesse bieten, hier mitgetheilt werden. Die Behandlung einer absolut ätherischen Lösung von Orthodibrombenzol mit Kalium in der Kochhitze führte zu der höchst überraschenden Beobachtung, dass selbst nach 50stündigem Kochen am Rückflusskühler absolut keine Einwirkung stattgefunden hatte. Sogar bei 100° wirkt Kalium im geschlossenen Rohre auf die ätherische Lösung nicht ein.

Magnesium zeigte nach 50stündigem Kochen der absolut ätherischen Lösung ebenfalls keine Einwirkung. Bei der Destillation des Dibrombenzols über erhitztes Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre ging dasselbe mit Ausnahme einiger Tropfen Benzol, die erhalten wurden, ganz unverändert über. Nebenbei sei hier bemerkt, dass ich gleichzeitig die letzteren Versuche auch mit dem Paradibrombenzol anstellte und bei denselben die gleichen Beobachtungen machte. Die weiteren Versuche erstreckten sich desshalb nur darauf, die Entbromung des erhaltenen Orthokörpers $C_{78}H_{52}Br_2$ zu erreichen, was jedoch auch nicht gelungen ist. Der Körper wurde einestheils in einer Lösung von Benzol, der, ohne dass er ausgefällt wurde, beständig Alkohol zutröpfelte, mit Natriumamalgam behandelt, anderntheils mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre durch 20 Stunden auf 300° erhitzt. Im ersteren Falle war gar keine Einwirkung ersichtlich, im letzteren Falle wurde ein grauschwarzer amorpher Körper erhalten, der in keine einer näheren Untersuchung zugängliche Form zu bringen war. Eine vollständige Entbromung schien desshalb auch auf diese Weise ausgeschlossen, und es war daher nur noch meine Aufgabe, die von Goldschmiedt und mir aus der Analyse aufgestellten Molecularformeln durch Molecargewichtsbestimmungen zu controliren, was mir ermöglicht war, nachdem Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt die Freundlichkeit hatte, mir die bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol erhaltenen Körper zur Verfügung zu stellen. Die Bestimmungen wurden nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode durchgeführt, als Lösungsmittel Benzol angewandt. In nachfolgender Tabelle sind die gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Digitized by Google

Berechnetes Moleculargewicht für $C_{78}H_{52}Br_2$: 1148.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunktserhöhung	Daraus berechnetes Moleculargewicht
		Orthoverbindung.		
13·38 *g*	0·2431 *g*	1·77	0·04°	1212
13 38	0·4624	3·45	0·085	1089
13·38	0·6839	5·11	0·115	1186
		Metaverbindung.		
14·62 *g*	0·1634 *g*	1·11	0·02°	1188
14·62	0·2626	1·79	0·04	1198
14·62	0·4269	2·92	0·065	1199
		Paraverbindung.		
12·57 *g*	0·1478 *g*	1·17	0·0275°	1141
12·57	0·2840	2·26	0·05	1206
12·57	0·4096	3·26	0·075	1160

Aus den angeführten Versuchen geht somit deutlich hervor, dass das Endreactionsproduct bei der Einwirkung von Natrium auf die drei isomeren Dibrombenzole aus drei isomeren Körpern von der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ besteht. Warum in allen drei Reihen Substanzen gerade mit 13 Benzolkernen entstehen ist eine Frage, die vorläufig offen bleiben muss.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Xanthorrhoeaharze

von

Dr. **Max Bamberger.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Die Xanthorrhoeaharze,[1] die unter den Namen Akaroidharz, Botanybaygummi, Grass-tree Gum, Nuttharz in den Handel gebracht werden, waren schon oft Gegenstand der chemischen Untersuchung.

Bereits im Jahre 1799 untersuchte Lichtenstein[2] das gelbe Xanthorrhoeaharz, Laugier[3] fand in demselben Benzoësäure und Bassorin, Trommsdorf[4] gelang es, dasselbe in zwei verschiedene Harze, Widmann[5] in drei zu zerlegen.

Stenhouse[6] wies in dem gelben Harz Zimmtsäure und Benzoësäure nach und erhielt bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure grössere Quantitäten Pikrinsäure. Hlasiwetz und Barth[7] fanden, dass dieses Harz mit Kali verschmolzen bedeutende Mengen Paraoxybenzoësäure, Resorcin, eine Doppelverbindung von Protocatechusäure mit Paraoxybenzoësäure und Brenzcatechin gibt. Ich habe nun die Xanthorrhoeaharze einer neuerlichen Untersuchung unterzogen und erlaube mir über die Resultate derselben zu berichten.

---

[1] Wiesner, Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame, 189 und Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, 148.

[2] v. Crell's chemische Annalen, 1800, II, S. Z. 8, 242.

[3] Annales de Chimie, 76, 265.

[4] Trommsdorf's Taschenbuch, 7, 1.

[5] Repertorium für die Pharmacie, 22, 198.

[6] Annalen der Chemie und Pharmacie, 57, 84.

[7] Ebenda, 139, 78.

Digitized by Google

I. Das gelbe Xanthorrhoeaharz (Xanthorrhoea hastilis Sm.)

Das zur Untersuchung nöthige Rohmaterial bezog ich von Gehe und Schuchardt, ausserdem hatte Herr Fabrikant Keil die Güte, mir eine grössere Quantität von gelbem und rothem Harz zur Verfügung zu stellen, wofür ich demselben an dieser Stelle bestens danke.

Die Säure-, Verseifungs- und Jodzahl des Harzes wurde nach der Methode von v. Schmidt und Erban[1] bestimmt. Die beiden ersten Constanten machen aber auf keine besondere Genauigkeit Anspruch, da die alkoholische Lösung des Harzes beim Behandeln mit Kalilauge stark braun gefärbt wird und dadurch die Titrirung sehr erschwert ist.

Die nachstehenden Zahlen beziehen sich, falls nicht ausdrücklich die Bezeichnung »rohes Harz« angeführt ist, auf das mit Alkohol gereinigte Harz.

Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
133	220—225[2]	86
132		

Die Methylzahl des gelben Akaroidharzes wurde schon seinerzeit von mir[3] bestimmt und dafür der Werth 26·4 gefunden. Die Bestimmungen derselben wurden nun mit dem Apparat von Benedikt und Grüssner wiederholt und dafür folgende Zahlen ermittelt:

Methylzahlen.

Harz roh	Harz gereinigt	Harz roh (Amsterdamer Ausstellung)
28·97	34·73	27·29
27·66		

Die Carbonylzahl des gelben Harzes, welche F. Kitt nach der Methode von Strache[4] auszuführen die Güte hatte, beträgt in Procenten Carbonylsauerstoff ausgedrückt 0·38.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 655.

[2] Die Verseifungszahl verdanke ich einer freundlichen Mittheilung des Herrn Apothekers A. Kremel.

[3] Monatshefte für Chemie, 11, 84.

[4] Ebenda, 12, 524.

Digitized by Google

Ein Vorversuch ergab, dass die schon bei dem Überwallungsharze[1] beschriebene Methode des Auskochens desselben mit Wasser auch hier bei den Xanthorrhoeaharzen mit Erfolg anwendbar ist, nachdem eine kleine Quantität Harz, mit Wasser gekocht, an dasselbe eine beträchtliche Menge krystallisirbare Substanz abgab.

Um nun eine grössere Quantität der letzteren herzustellen, wurden circa 1700 *g* gelbes Harz mit 5 *l* 95%igem Alkohol übergossen und das Unlösliche, das zum grössten Theile aus Rinde bestand und circa 100 *g* wog, von der Lösung abfiltrirt. Aus letzterer wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf entfernt und die heisse wässerige Lösung vom geschmolzenen Harze abgegossen. Aus derselben schied sich bei längerem Stehen eine bedeutende Menge krystallisirter Substanz ab, die abfiltrirt wurde. Das Filtrat lieferte, mit Äther ausgeschüttelt, noch bedeutende Mengen von krystallisirter Substanz.

Das zurückbleibende Harz wurde noch 14mal mit je 4 *l* Wasser durch 12 Stunden ausgekocht, und bei jeder Auskochung nicht unbeträchtliche Mengen von dieser krystallisirten Substanz gewonnen. Durch Auskochen allein war also an eine vollständige Erschöpfung des Harzes an derselben nicht zu denken, es wurde daher das wiederholt mit Wasser behandelte Harz in 3%iger Kalilauge gelöst, die heisse Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung vom ausgeschiedenen Harz abfiltrirt und mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestilliren noch einen reichlichen Rückstand.

Die gesammte bis hieher erhaltene trockene Rohkrystallisation wurde viermal mit Chloroform ausgekocht, um die in derselben enthaltene Zimmtsäure und Benzoësäure sowie das etwa vorhandene Vanillin zu entfernen. Der grösste Theil der Substanz blieb ungelöst. Die von dem Ungelösten *A* getrennte Chloroformlösung wurde eingedampft, der Rückstand *B* in Äther gelöst und in der später zu beschreibenden Weise untersucht.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 441.

Digitized by Google

Aufarbeitung von *A*.

Der in Chloroform unlösliche Theil wurde in verdünntem heissen Alkohol gelöst, welche Lösung beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrte, welcher von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Die Krystalle wurden dann mehreremale unter Zugabe von Blutkohle mit heissem Wasser umkrystallisirt, hierauf zur vollständigen Reinigung nach der Methode von Tiemann und Herzfeld[1] in Sodalösung gelöst, dieselbe mit Äther ausgeschüttelt und die zurückbleibende alkalische Lösung dann mit Salzsäure zerlegt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltrirt und dann mehreremale aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein in langen Nadeln krystallisirender Körper aus, der bei 206° schmolz.

Die auf die vorher beschriebene Art gewonnene Verbindung ist eine Säure, welche kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zerlegt, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform und Petroleumäther ist. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung eine dunkelbraune Färbung, Silbernitratlösung wird durch die Säure nicht reducirt.

Die bei 120° getrocknete Substanz, der Elementaranalyse unterzogen, lieferte nachstehende Resultate:

I. 0·3212 *g* Substanz gaben 0·7735 *g* Kohlensäure und 0·1392 *g* Wasser.

II. 0·288 *g* Substanz gaben 0·695 *g* Kohlensäure und 0·123 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_9H_8O_3$
C	65·67	65·81	65·85
H	4·81	4·74	4·87

Die Wasserbestimmung der aus kaltem Wasser erhaltenen Säure ergab nachstehende Zahlen:

---

[1] Berliner Berichte, 10, 67.

Digitized by Google

I. 0·3542 *g* Substanz gaben 0·033 *g* Wasser.
II. 0·3358 *g* Substanz gaben 0·0314 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_9H_8O_3+H_2O$
Wasser	9·31	9·35	9·89

Die Resultate der Verbrennungen sowie die Eigenschaften der Säure lassen dieselbe als die auch in dem Überwallungsharz[1] der Fichte aufgefundene Paracumarsäure erkennen, und zeigte sich dieselbe im Vergleiche zu der von Hlasiwetz dargestellten, in der Sammlung des Laboratoriums vorhandenen, als vollständig identisch.

Obwohl die Paracumarsäure aus sehr verdünnter Lösung auskrystallisirte, dürfte derselben doch etwas wasserfreie Säure beigemengt sein, da die Zahlen für das Wasser zu gering sind.

Die Ausbeute an reiner Paracumarsäure beträgt circa 10% des angewandten Harzes. Dieselbe stimmt so ziemlich mit der Quantität von Paraoxybenzoësäure überein, welche Hlasiwetz und Barth[2] bei der Kalischmelze aus dem gelben Xanthorrhoeaharz erhielten.

Nachdem nun das gelbe Akaroidharz einen sehr billigen Preis hat (1 *K.* kostet 40 *kr.*), so kann es wohl mit Vortheil zur Darstellung der Paracumarsäure verwendet werden, nachdem nach der bisherigen Bereitungsweise aus Aloë die Ausbeute nach Eigel[3] nur 1·5% beträgt.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Hydroproduct der Paracumarsäure hergestellt, zu welchem Behufe 7 *g* der in Wasser suspendirten Säure mit Natriumamalgam gekocht wurden. Die bei dieser Operation erhaltene Säure zeigte alle Eigenschaften der von Hlasiwetz[4] zuerst dargestellten Hydroparacumarsäure. Das Hydroproduct löst sich leicht in Wasser und schmilzt bei 128°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab nachstehendes Resultat:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 457.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie, 63, 80.

[3] Berliner Berichte, 20, 2528.

[4] Annalen der Chemie und Pharmacie, 142, 358.

Digitized by Google

0·5034 *g* Substanz gaben 1·1924 *g* Kohlensäure und 0·2656 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_9H_{10}O_3$
C .....64·60	65·06
H..... . 5·86	6·02

Sämmtliche eingangs erwähnten Forscher dürften wohl sicher die Paracumarsäure in den Händen gehabt haben, allein sie wurde von denselben nicht als eine neue Säure erkannt, sondern immer mit der gleichzeitig vorhandenen Benzoësäure und Zimmtsäure verwechselt.

Aufarbeitung von *B.*

Die beim Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Masse wurde in Äther gelöst und die so gewonnene Lösung behufs Entfernung von etwa vorhandenen Aldehyden mit Natriumbisulfit geschüttelt.

Die weitere Aufarbeitung geschah nach der Methode, welche Tiemann und Haarmann[1] zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille angeben.

Die so erhaltenen Aldehyde hatten einen sehr angenehmen, aber nicht an Vanillin erinnernden Geruch und gaben mit Phloroglucin eine intensiv rothe Färbung. Dieselben wurden nun wiederholt mit Petroleumäther (Sp. 105°) ausgekocht, bei welcher Behandlung ein Körper in Lösung ging, der sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in langen Nadeln ausschied, denen aber noch Krystalle einer anderen Substanz beigemengt waren. Diese Ausscheidung schmolz bei 60°. Aus derselben konnte wohl durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Fraction gewonnen werden, die bei 78° schmolz und eine Methylzahl von 88 hatte, sowie mit Eisenchlorid eine blaue Färbung gab, während das Vanillin bei 81° schmilzt und eine Methylzahl von 96 gibt. Die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz war aber so gering, dass ich die Anwesenheit von Vanillin in dem gelben Xanthorrhoeaharz als noch nicht ganz sicher con-

[1] Berliner Berichte, 8, 1115.

Digitized by Google

statirt haben will. Ich glaube übrigens, dass neben dem etwa vorhandenen Vanillin noch ein anderer methoxylhaltiger Aldehyd anwesend ist, vielleicht *p*-Methoxylsalicylaldehyd.

Ich werde eine grössere Quantität des gelben Harzes auf diese beiden Aldehyde aufarbeiten und hoffe dann Sicheres über die Anwesenheit derselben berichten zu können.

Der bei der Behandlung mit Petroleumäther zurückbleibende Theil löste sich sehr leicht in heissem Wasser. Behufs Reinigung der etwas braun gefärbten Lösung wurde dieselbe mit Blutkohle entfärbt, worauf sich dann beim Abkühlen der Lösung weisse Krystalle ausschieden, die bei 116° schmolzen, mit Eisenchlorid eine violette Färbung gaben, überhaupt alle Eigenschaften des Paraoxybenzaldehydes zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab nachstehendes Resultat:

0·165 *g* Substanz gaben 0·4166 *g* Kohlensäure und 0·072 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_7H_6O_2$
C.....68·85	68·85
H..... 4·85	4·91

Durch Kochen von 1 Theil Paraoxybenzaldehyd mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid wurde nach der Vorschrift von Tiemann und Herzfeld[1] der Essigsäure-Acetylparaoxybenzaldehyd $C_6H_4 \begin{cases} CH(C_2H_3O_2)_2 \\ O.C_2H_3O \end{cases}$ dargestellt, der in flachen Prismen erhalten wurde, die bei 93° schmolzen. Leider gestattete die geringe Menge der zur Verfügung stehenden Substanz nicht eine Elementaranalyse auszuführen.

Die durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit von den Aldehyden befreite ätherische Lösung wurde durch Abdestilliren vom Äther befreit. Die zurückbleibende Masse erstarrte zu einem krystallinischen Brei und wurde dann direct, da die Krystalle durch Absaugen nicht gut von der Mutterlauge getrennt

[1] Berliner Berichte, 10, 65.

Digitized by Google

werden konnten, mit Petroleumäther (Sp. 105°) mehreremale ausgekocht. Es schied sich aus dem Petroleumäther jedesmal eine reichliche Menge einer etwas gelblich gefärbten krystallinischen Substanz aus.

Um die in dieser Ausscheidung etwa vorhandene Benzoësäure zu gewinnen, wurden die Krystalle längere Zeit in einer Glasschale, die mit einem Uhrglas bedeckt war, auf dem Wasserbade erhitzt. Es sublimirte eine geringe Menge einer Substanz, die bei 120° schmolz und den charakteristischen Geruch der Benzoësäure zeigte.

Die von letzterer Säure befreite Ausscheidung wurde mehreremale aus Petroleumäther umkrystallisirt, aus welchem sich beim Erkalten schöne weisse Nadeln ausschieden, die bei 133° schmolzen, leicht in Alkohol, Äther und heissem Wasser löslich waren und mit einer Lösung von Kaliumpermanganat übergossen, einen intensiven Geruch nach Bittermandelöl gaben. Die Säure zeigte also alle Eigenschaften der Zimmtsäure und lieferte, der Elementaranalyse unterzogen, nachstehende Zahlen:

0·4694 *g* Substanz gaben 1·2522 *g* Kohlensäure und 0·2522 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_9H_8O_2$
C .....72·75	72·97
H..... 5·33	5·40

Die Ausbeute an Zimmtsäure betrug circa 1% der angewandten Harzmenge.

Zur weiteren Identificirung der Zimmtsäure wurde noch deren Hydroproduct nach der Methode von Gabriel und Zimmermann[1] dargestellt. Die gewonnene Substanz schmolz bei 49°, zeigte alle Eigenschaften der Hydrozimmtsäure und gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0·467 *g* Substanz gaben 1·231 *g* Kohlensäure und 0·2764 *g* Wasser.

[1] Berliner Berichte, 13, 1680.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

		$C_9H_{10}O_2$
C	71·89	72·00
H	6·57	6·66

Um die neutralen Substanzen im gelben Xanthorrhoeaharz zu bestimmen, wurde 1 *K.* in Äther gelöst und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Äthers hinterblieb im Kolben ein angenehm riechendes Öl, das eine intensive Phloroglucinreaction gab und nach einiger Zeit einen festen weissen Körper absetzte, der durch Behandeln mit kaltem Alkohol, in dem er fast unlöslich ist, von dem Öle getrennt wurde.

Die so erhaltene weisse Masse, die ein dem Paraffin ähnliches Aussehen zeigte, schmolz bei 75° und gab bei der Verbrennung C = 79·70% und H = 13·00%.

Behufs genaueren Studiums der neutralen Substanzen muss ich noch eine grössere Menge des Harzes auf dieselben aufarbeiten.

II. Das rothe Xanthorrhoeaharz (Xanthorrhoea australis).

Die Säure- und Verseifungszahl lassen sich beim rothen Harz absolut nicht bestimmen, nachdem die alkoholische Lösung des Harzes intensiv roth gefärbt ist. Die Jodzahl beträgt in mit Alkohol gereinigtem Harz 105·5.

Die Bestimmung der Methylzahl und Carbonylzahl ergab nachstehende Resultate:

Methylzahlen.		Carbonylzahl.
Harz (roh)	Harz (gereinigt)	Harz (gereinigt)
60·3	71·12	0·97
60·9		

Das rothe Harz wurde ganz analog dem gelben aufgearbeitet. 920 *g* Harz wurden in Alkohol gelöst, 80 *g* blieben ungelöst. Die erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Paracumarsäure und schmolz bei 206°. Die Ausbeute betrug circa 2%, also bedeutend weniger als beim gelben Harz.

Digitized by Google

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

0·3848 *g* Substanz gaben 0·9275 *g* Kohlensäure und 0·166 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_9H_8O_3$
C.....65·73	65·85
H..... 4·80	4·87

Die Wasserbestimmung ergab:

0·4242 *g* Substanz gaben 0·0394 *g* Wasser:

In 100 Theilen:

	$C_9H_8O_3+H_2O$
H_2O.....9·30%	9·89

Zimmtsäure und Benzoësäure konnte ich bis jetzt in dem rothen Harz nicht nachweisen, wohl aber dieselben Aldehyde, die sich im gelben Harz vorfinden. Die Menge des dem Vanillin ähnlichen Aldehyds war aber auch hier so gering, dass an eine genauere Untersuchung desselben nicht gedacht werden konnte.

Der in Petroleumäther unlösliche Theil der Aldehyde wurde leicht durch Wasser aufgenommen, aus welchem sich Krystalle ausschieden, die bei 116° schmolzen und alle Eigenschaften des Paraoxybenzaldehyds zeigten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung ergab:

0·2756 *g* Substanz gaben 0·698 *g* Kohlensäure und 0·1206 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_7H_6O_2$
C .....69·04	68·85
H ..... 4·86	4·91

Vorliegende Untersuchung hat somit nachstehende Resultate ergeben:

Digitized by Google

1. Durch Auskochen des gelben Xanthorrhoeaharzes mit Wasser wurden circa 10% Paracumarsäure, 1% Zimmtsäure, Benzoësäure, ein dem Vanillin ähnlicher Körper und Paraoxybenzaldehyd gewonnen.

2. Das rothe Harz, derselben Behandlung unterworfen, lieferte circa 2% Paracumarsäure, eine dem Vanillin ähnliche Substanz und Paraoxybenzaldehyd.

Die Untersuchung über die Xanthorrhoeaharze wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Zur Chemie des Mangans

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1893.)

Nachfolgende Arbeit wurde ausgeführt, um festzustellen, ob sich das Mangan mit dem Quecksilber zu einer chemischen Verbindung vereinige oder nicht. Anschliessend daran befasst sie sich mit der Untersuchung eines Oxydationsproductes des Amalgames, sowie mit einigen Eigenschaften des Mangans.

I.

Ob die Amalgame überhaupt als chemische Verbindungen aufzufassen seien, soll hier nicht weiter berührt werden. Ich will nur bemerken, dass Merz und Weith[1] diese Frage aus dem Grunde offen liessen, da die von ihnen untersuchten Amalgame beim regulirten Erhitzen bis zum Siedepunkt des Schwefels (440°) ihr Quecksilber continuirlich abgaben. Demzufolge dürfte aber das Krystallwasser ebenfalls nicht als chemisch gebunden aufgefasst werden. Für die chemische Natur einiger Amalgame spricht in hohem Grade die präcise Untersuchung von L. Schüz,[2] welcher fand, dass das Quecksilber in den Amalgamen in zwei Modificationen auftreten kann: in der einen, bei welcher es bei —40° zu erstarren und zu schmelzen, dabei Schmelzwärme aufzunehmen und zu entbinden vermag — und in der andern, bei welcher es diese Eigenschaften nicht besitzt;

[1] Berliner Berichte, 1881, *14*, S. 1438.

[2] Annalen der Physik und Chemie, 1892, Nr. 6, S. 177.

Digitized by Google

so betrachtet er Pb_6Hg_2 und Zn_2Hg[1] als wahre chemische Verbindungen, denn in denselben tritt das Quecksilber in der zweiten Modification auf. Merz und Weith untersuchten zwar diese Atomverhältnisse nicht, erhielten aber obige Verbindungen intermediär durch Erhitzung quecksilberreicherer Amalgame. Für den chemischen Charakter der Amalgame und Legirungen sprechen ausserdem noch die Resultate, welche von J. P. Joule,[2] Croockewit,[3] Berthelot,[4] Ball,[5] Riche,[6] A. Bauer,[7] Calvert und Johnston,[8] Joannis[9] und Anderen gefunden wurden.

Das Manganamalgam erhielt ich wie Moissan (l. c. S. 44) durch Elektrolyse einer Manganchlorürlösung, wobei Quecksilber als Kathode diente. Die angewandten Materialien wurden selbstverständlich zuvor gereinigt. Das Quecksilber wurde nach dem Vorschlage von J. W. Brühl[10] anhaltend mit dem gleichen Volum einer halbprocentigen Lösung von doppeltchromsaurem Kali, der etwas Schwefelsäure zugesetzt worden war, geschüttelt, hierauf gewaschen, getrocknet und destillirt.

Das Manganchlorür, welches Spuren von Blei, Kupfer und Eisen enthielt, wurde von den beiden Ersteren durch Schwefelwasserstoff befreit, das Filtrat mit reinem kohlensauren Baryum zur Entfernung des Eisens behandelt, hierauf das Mangan als Mangansulfür gefällt, welches schliesslich in reiner Salzsäure gelöst und dann abgedampft wurde.

Das Manganchlorür wurde durch den Strom einer kleinen Dynamomaschine elektrolysirt, mittelst welcher man bei 11 Volt Klemmenspannung bei Einschaltung des beschickten Elektroly-

---

[1] Joule hält die gleiche Verbindung Zn_2Hg für eine wirklich chemische. Er erhielt sie durch Zusammenpressen von Zink und Quecksilber unter einem Druck von 9500 *kg* auf den Quadratcentimeter. J. B. 1850, S. 333.

[2] Jahresbericht für 1850, S. 333; — für 1863, S. 281.

[3] Journal für prakt. Chem., XLV, S. 87; Jahresber. für 1847—1848, S. 393.

[4] Jahresbericht für 1879, S. 117.

[5] Berliner Berichte, 1888, *21c*, S. 345.

[6] Jahresbericht für 1862, S. 111.

[7] Berliner Berichte, *3*, S. 836; *4*, S. 449.

[8] Jahresbericht für 1885, S. 326.

[9] Berliner Berichte, 1888, *21c*, 174.

[10] Berliner Berichte, 1879*a*, S. 204

Digitized by Google

sirungsgefässes einen Strom erzielte, der 22—23 cm^3 Knallgas in der Minute lieferte. Als Kathode diente, wie bereits erwähnt, das gereinigte Quecksilber, zu welchem ein durch den Boden des Gefässes geführter Platindraht den Strom leitete. Als Anode wurde anfangs ein im Chlorstrom ausgeglühter Coaksstab verwendet, welcher bei späteren Elektrolysen durch einen Platin-Rhodiumdraht (mit 40 Procent Rhodium) ersetzt wurde. Als Diaphragma diente ein kleiner Thoncylinder Durch das Auftreten der Joule'schen Wärme stieg die Temperatur der Flüssigkeit bis auf ungefähr 70° C. und erhielt sich auf derselben Höhe, bis die Elektrolyse abgebrochen wurde. Meist wurden 20 cm^3 Quecksilber und 75 cm^3 einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Manganchlorürlösung angewandt.[1] Die Elektrolysirung wurde meist fünf bis sechs Stunden unterhalten, alsdann der Strom ausgeschaltet, die überstehende Manganchlorürlösung abgegossen und das Amalgam im Elektrolysirungsgefässe durch den kräftigen Strahl der Wasserleitung tüchtig abgewaschen. Diese Operation konnte, rasch genug ausgeführt, stets ohne die geringste Veränderung des Amalgames vorgenommen werden. Hierauf wurde das so erhaltene breiförmige Amalgam behufs Entfernung des überschüssigen Quecksilbers zwischen Leinwand leicht abgepresst und der Rückstand in einem Chlorcalciumexsiccator, dessen Luft durch Wasserstoff verdrängt wurde, aufbewahrt.

Meine Aufgabe war nun, durch fortgesetztes Pressen das überschüssige Quecksilber zu entfernen, bis ich — im Falle des Bestehens einer chemischen Verbindung — bei der Analyse des Amalgames constante Zahlen erhalten würde.

Das Amalgam wurde in haselnussgrossen Stücken in schwedisches Leder[2] eingebunden, zwischen zwei harten Hölzern in die Backen einer Schraubenpresse, welche einen Druck von über 2000 *kg* pro Quadratcentimeter gestattete, ge-

---

[1] Nach Brandes lösen bei 10° C. 0·66 Gewichtstheile Wasser 1 Gewichtstheil von $MnCl_2.4\,aq$, oder 100 Theile Wasser von 10° C. lösen 151·5 Gewichtstheile $MnCl_2.4\,aq$. Gmelin-Kraut, II, *2*, S. 496.

[2] Dasselbe ist seiner glatten Oberfläche halber dem sämisch Leder unbedingt vorzuziehen, der Presskuchen löst sich glatt ab, ohne Lederfasern mitzureissen.

Digitized by Google

bracht, und unter diesem hohen Druck 10—12 Stunden belassen. Nachdem kein Quecksilber mehr abtropfte, wurde der Presskuchen herausgenommen, die Ränder desselben, welche sich stets quecksilberreicher als der mittlere Theil erwiesen, abgebröckelt, der übrig gebliebene Theil zerrieben und wieder in Leder eingebunden in die Presse gebracht. Dieses Vorgehen wurde nun noch drei- bis viermal wiederholt. Hierauf wurde aus dem Presskuchen das Mittelstück mit einem Rundeisen herausgeschlagen und analysirt. Als schnellste und genaueste Methode bewährte sich das Verjagen des Quecksilbers bei anfangs gelinder, nach und nach gesteigerter Wärme. Das rückbleibende Mangan wurde durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt. Es ergaben Proben von verschiedenen Darstellungen:

Amalgam angewandt:	Gefunden:	Mangan in %
2·9259 *g*	0·4012 Mn_3O_4 = 0·2891 Mn	9·877
2·0163 *g*	0·2773 Mn_3O_4 = 0·1998 Mn.	9·909
1·5700 *g*	0·2150 Mn_3O_4 = 0·1549 Mn	9·863

Im Mittel.....9·883% Mn.

Die Formel Mn_2Hg_5 verlangt 9·886% (für Hg = 199·8 und Mn = 54·8), somit beträgt der grösste Versuchsfehler 0·026%. Man ist daher auch berechtigt, dieses Amalgam als eine chemische Verbindung zu betrachten, welcher die Formel Mn_2Hg_5 zukommt.

Ein höherer Mangangehalt konnte durch den mir zur Verfügung stehenden Druck niemals erzielt werden, stets aber ein minder hoher, wenn das Auspressen — wie es anfangs vorkam — nicht lange genug und nicht nach wiederholtem Zerreiben des Amalgames vorgenommen wurde. Bei zu geringem Druck erhielt ich wechselnde Werthe, wie: 8·8%; 9·08%; 9·13%; 8·68%; 8·4%; 8·9% Mangan. Auch war es uner-

Digitized by Google

lässlich, nur das Mittelstück des Presskuchens zur Analyse zu verwenden, da die Ränder naturgemäss quecksilberreicher sein müssen.

Das so erhaltene Manganamalgam zeigt, wenn es aus der Presse kommt, eine hell schiefergraue Farbe, und nimmt durch Reiben mit einem Achat oder durch Wegschaben der rauhen Oberfläche metallischen Glanz an. Die blanke Oberfläche hält sich an der Luft wochenlang unverändert, höchstens tritt ein kleines Tröpfchen flüssigen Amalgames zu Tage, eine Erscheinung, die auch Schüz[1] bei anderen quecksilberreichen Amalgamen beobachtete. Erst nach Monaten oxydirt sich das Mangan des Amalgames, wobei das Quecksilber in zahlreichen Tröpfchen zum Vorschein kommt. Um die Temperatur festzustellen, bei welcher sich das Quecksilber aus dem Amalgam austreiben lässt, wurde in eine kurze Eprouvette das gepulverte Amalgam und über dasselbe, in der Entfernung eines Centimeters ein mit Blattgold umwickelter Glasstab gebracht. So vorgerichtet wurde die Eprouvette nebst einer ebenso vorbereiteten, aber mit Quecksilber beschickten Controlleprouvette in ein regulirbares Trockenschränkchen gestellt und in Intervallen von 10° mit der Temperatur in die Höhe gegangen. Bei ungefähr 130° beschlug sich das Gold mit Quecksilber. Dieser Versuch wurde nun derart abgeändert, dass das Amalgam in ein Schiffchen und dieses in ein Glasrohr gebracht wurde, in welches ein mit Blattgold belegter Thermometer gesteckt wurde. Um die Oxydation des Mangans zu verhindern, wurde während des stufenweisen Erhitzens Wasserstoff über das Amalgam geleitet. In diesem Falle beschlug sich das Blattgold bei 100° bis 110° C. mit dem Quecksilber. Niemals gelang es mir jedoch, das Quecksilber bei einer Temperatur unter 100° C. aus dem Amalgam zu entfernen. Dieses Verhalten mag ebenfalls als ein Beweis dafür gelten, dass das Quecksilber in der Verbindung Mn_2Hg_5 fest mit dem Mangan verbunden ist. Das Amalgam zerlegt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, von verdünnten und concentrirten Säuren wird es lebhaft angegriffen.

[1] Annalen der Physik und Chemie, 1892 Nr. 6, S. 179.

Digitized by Google

Das specifische Gewicht wurde mit grösster Sorgfalt ermittelt. Die Bestimmungen wurden im Pyknometer unter Beobachtung aller Correcturen vorgenommen. Da Wasser nicht verwendet werden konnte, benützte ich des geringen Ausdehnungscoëfficienten halber Nitrobenzol.[1] Die Angabe des specifischen Gewichtes bezieht sich auf Wasser von 4° C. und reducirt auf den luftleeren Raum. Die mit Nitrobenzol bedeckte Probe wurde stundenlang mit Hilfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe evacuirt.

Fünf Bestimmungen ergaben mir die Werthe 12·816, 12·801, 12·826, 12·842, 12·855.

Als Mittel derselben fand ich die Zahl 12·828. Hiebei beträgt:

Der mittlere Fehler einer Messung	± 0·021
Der mittlere Fehler des Mittelwerthes	± 0·0095
Der wahrscheinliche Fehler einer Messung	± 0·014
Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes	± 0·0063

Die nach der Formel[2]

---

[1] Hiebei sei bemerkt, dass die Angabe von H. Kopp, den Ausdehnungscoëfficienten des Nitrobenzols betreffend (Ann. der Chem. und Pharm., 1856, Bd. 98, S. 369—370), wahrscheinlich eine unrichtige ist. Er bestimmte den Ausdehnungscoëfficienten eines Nitrobenzols, welches bei 219—220° C. corr. destillirte und ein spec. Gew. von 1·1866 bei 14°4 oder 1·2002 bei 0° zeigte. Das für seine Bestimmungen verwendete Nitrobenzol wurde nach dem Verfahren von Mitscherlich dargestellt. Dieser gibt aber das spec. Gew. bei 15° zu 1·209 und den Siedepunkt bei 213° an (Ann. der Chem. und Pharm., 1834, Bd. 12, S. 305). J. W. Brühl gibt den Siedepunkt unter 745·4*mm* Druck bei 209°4 C., das spec. Gew. bei 20° C., verglichen mit Wasser von 4° und reducirt auf den luftleeren Raum zu 1·2039 an (Ann. der Chem., 1880, Bd. 200, S. 188). Städeler gibt 205° C. als Siedepunkt bei 730*mm* Druck an (Jahresbericht für 1865, S. 409).

Das von mir benutzte Nitrobenzol, von Trommsdorff bezogen, angeblich aus krystallisirtem Benzol dargestellt, zeigte bei 14° C. eine Dichte von 1·2093, bei 18° C. eine Dichte von 1·2043, verglichen mit Wasser von 4° und reducirt auf den luftleeren Raum.

[2] In derselben bedeuten P und P' den Procentgehalt der Metalle in der Verbindung, S und S' deren specifische Gewichte. Für das Mangan wurde die im III. Abschnitte angegebene Dichte 7·421 in Rechnung gebracht.

Digitized by Google

$$D = \frac{100}{\frac{P}{S} + \frac{P'}{S'}}$$

berechnete Dichte ergab die Zahl 12·5318, somit ist bei der Amalgamirung eine Contraction eingetreten.

J. Regnauld[1] hat gefunden, dass jedes Metall nach seiner Amalgamation, seine Stellung in der Spannungsreihe ändere. Tritt bei der Verbindung des Metalls mit dem Quecksilber eine Temperaturerniedrigung ein, dann steht das Amalgam höher in der Spannungsreihe, als das Metall selbst. Dies ist der Fall bei Zink, Blei, Zinn, Eisen, Nickel, Cobalt. Bildet sich jedoch das Amalgam unter Temperaturerhöhung, wie dies bei Kalium, Cadmium und Thallium[2] der Fall ist, dann steht das Amalgam tiefer in der Spannungsreihe, als das Metall selbst. Herr Professor Dr. A. v. Ettingshausen hatte es mir in liebenswürdiger Weise ermöglicht, zu constatiren, dass sich das Mangan zum Manganamalgam verhält, wie das Zink zum Zinkamalgam, d. h. dem Sinne nach, wie das Kupfer zum Zink (die Versuche wurden mit Hilfe eines empfindlichen Spiegelgalvanometers ausgeführt). Aus dieser Thatsache kann somit der Rückschluss gezogen werden, dass bei der Amalgamation des Mangans Wärme gebunden wird. Eine directe Vereinigung von Mangan und Quecksilber konnte auch bei Zusatz von Chlorammonlösung oder verdünnter Schwefelsäure nicht erzielt werden.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass Croockewit[3] ein Cadmiumamalgam der Formel Cd_2Hg_5 darstellte, welches somit dieselbe Zusammensetzung wie das Manganamalgam zeigt.

II.

Wie bereits im ersten Abschnitt erwähnt wurde, hält sich die Verbindung Mn_2Hg_5 an der Luft wochenlang unverändert, lässt man aber manganhaltiges Quecksilber nur kurze Zeit an

---

[1] Chem. Centralblatt für 1861, S. 670; Jahresbericht für 1861, S. 313.

[2] Journal für prakt. Chemie, 1867, Bd. 101, S. 255.

[3] Journal für prakt. Chemie, 1848, 45. Bd., S. 89.

Digitized by Google

der Luft stehen, so bedeckt es sich bald mit einem braunen Häutchen. Diese Beobachtung scheint zuerst R. Boettger[1] im Jahre 1873 gemacht zu haben. In neuerer Zeit wurde die Erscheinung, sowie die Oxydation des Nickels und Kobalts in den betreffenden Amalgamen von Moissan[2] erwähnt. Da es von Interesse war, zu untersuchen, welche Oxydationsstufe sich bei dieser freiwilligen Oxydation bilde, wurde eine grössere Menge von manganhaltigem Quecksilber in einen Cylinder gebracht,

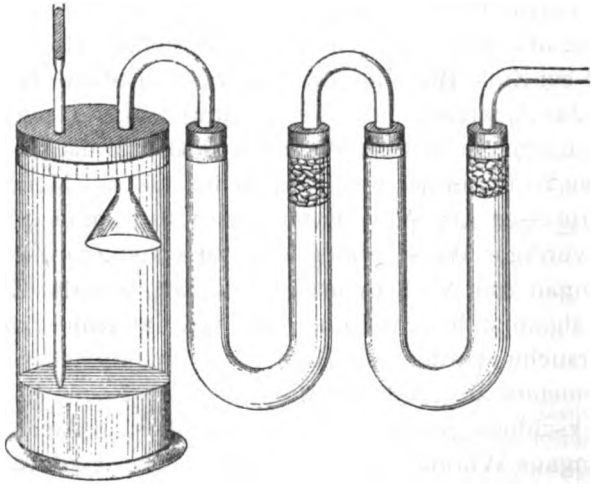


Fig. 1.

der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wurde (Fig. 1). Durch die eine Öffnung tauchte ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr bis ins Quecksilber hinein, in die zweite wurde ein kleines Trichterchen mit der Ausweitung nach unten eingesetzt. Der aus der Öffnung herausstehende, ziemlich weite Theil des Trichterrohres wurde mit einem U-Rohre verbunden, dessen aufsteigender Schenkel mit einem Wattepfropf verschlossen wurde. An dieses U-Rohr schloss sich ein zweites an, dessen aufsteigendes Ende in gleicher Weise verschlossen und mit einer Saugpumpe verbunden wurde. Setzte man die-

[1] Pharmaceut. Centralblatt, 1838, S. 26.

[2] Compt. rend., LXXXVIII, S. 180.

Digitized by Google

selbe in Thätigkeit, so oxydirte sich das Mangan ziemlich lebhaft und der sehr feine Staub des Oxydes lagerte sich in den U-Rohren ab. Selbstverständlich wurde die eintretende Luft durch einen Wattebausch filtrirt. Als dieselbe bei den ersten Versuchen zuvor durch concentrirte Schwefelsäure geleitet worden war, machte die Oxydation keine Fortschritte, es scheint demnach, dass, wie bei zahlreichen anderen Oxydationsvorgängen, dabei die Feuchtigkeit der Luft eine wichtige Rolle spielt. Im Vergleich mit Henze's[1] Beobachtungen über die Oxydation des Aluminiums im Aluminiumamalgam könnte man sagen, das Mangan bilde mit dem elektronegativen Quecksilber ein galvanisches Element, durch welches die auf der Oberfläche beider Metalle condensirte Feuchtigkeit in Wasserstoff und

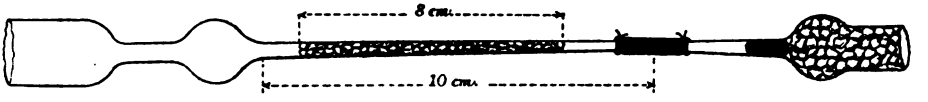


Fig. 2.

Sauerstoff zerlegt und infolgedessen das Mangan durch den freiwerdenden Sauerstoff oxydirt wird.

Das so gewonnene Flugpulver wurde nun der Analyse unterworfen. Bald stellt es sich heraus, dass das mitgerissene, dem Auge unsichtbare Quecksilber so ungleich dem Oxyde beigemengt war, dass eine Durchschnittsprobe nicht erzielt werden konnte. Es musste demnach auf eine Methode gesonnen werden, welche eine gleichzeitige Bestimmung aller Bestandtheile, als: Wasser — aus der feuchten Luft herrührend — Quecksilber, Mangan und Sauerstoff, ermöglichte. Nach einigen Versuchen erwies sich folgende als zweckentsprechend.

Das Flugpulver wurde im Schiffchen in ein schwerschmelzbares Rohr gebracht, welches am Ende derart ausgezogen war (Fig. 2), dass nach einer 3 *cm* langen, ungefähr $^1/_2$ *cm* im Durchmesser haltenden Verjüngung ein kleiner Kropf vom Durchmesser des Glasrohrs blieb, welcher in eine 10 *cm* lange Röhre von 2—3 *mm* Durchmesser endigte. In diese letztere wurde eine 6—8 *cm* lange Schichte ausgeglühten Goldschwammes

[1] Berliner Berichte, 1878, *11a*, S. 677.

Digitized by Google

gebracht; daran schloss sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr, welches mit einem Schiff'schen, mit Kalilauge gefüllten Apparat verbunden wurde. Nun leitete ich Kohlensäure durch den Apparat, welche aus luftfreiem Marmor und mit ausgekochtem Wasser verdünnter Salzsäure entwickelt wurde. Nachdem der ganze Apparat mit Kohlensäure erfüllt war, wurde das Rohr erhitzt und dadurch das entweichende Quecksilber in die Kugel getrieben. Das vorgelegte Gold hielt die allenfalls weitergehenden Quecksilberdämpfe, das Chlorcalciumrohr das entweichende Wasser zurück, während der von der nach und nach auf Rothgluth erhitzten Probe abgegebene Sauerstoff im Schiff'schen Apparat aufgefangen wurde. Nach völligem Erkalten wurde nun das Glasrohr bei der verjüngten Stelle vor der Kugel vorsichtig abgesprengt und der das Quecksilber enthaltende Theil gewogen, dann durch vorsichtiges Erhitzen das Quecksilber vollständig vertrieben und die leere Kugelröhre gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergab die Menge des Quecksilbers. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres ergab den Wassergehalt. Das Gas, welches sich im Schiff'schen Apparat angesammelt hatte, wurde nach seiner Messung mit alkalischer Pyrogallol-Lösung behandelt, somit der ganze Sauerstoff desselben absorbirt. Der zurückbleibende Stickstoff, von der geringen Luftmenge, welche der Kohlensäure dennoch beigemengt gewesen war, herrührend, wurde gleichfalls gemessen, für 79 Volumtheile desselben 21 Volumtheile Sauerstoff berechnet und die Summe beider von der ursprünglichen Gasmenge in Abzug gebracht. Obwohl diese Art der Correction nicht völlig einwandfrei ist, wird sie der kleinen Mengen wegen, um die es sich hier handelt, wohl gestattet sein. Nach dem Glühen und Erkaltenlassen im Kohlensäurestrom wurde auch das Schiffchen wieder gewogen und hierauf sein Inhalt durch Wasserstoff reducirt, welcher behufs Reinigung durch Röhren geleitet worden war, die der Reihe nach mit schwefelsaurem Silber, alkalischer Pyrogallollösung und concentrirter Schwefelsäure beschickt waren.

Es blieb schliesslich reines Manganoxydul zurück. Die Differenz der Wägung vor und nach der Reduction ergab den Sauerstoff, der mit Wasserstoff verbunden werden konnte. Nun

Digitized by Google

wurde die Menge des Mangans aus dem erhaltenen Manganoxydul berechnet, somit auch der darin enthaltene Sauerstoff gefunden. Jetzt waren alle Daten zur Berechnung der Zusammensetzung des Flugpulvers gegeben.

Bei späteren Analysen wurde in ungewogenen Mengen des Flugstaubes nur mehr das Verhältniss des Sauerstoffes zum Mangan festgestellt, von einer Quecksilber- und Wasserbestimmung jedoch abgesehen.

1. Vollständige Analyse.

Analysirt wurden 0·6245 *g* Substanz.
Darin fanden sich

0·0133 *g* H_2O,
0·4870 *g* Hg,
0·1168 *g* MnO_x.

Aufgefangen wurden 5·4 *cm³* Gas im feuchten Zustand bei 20° C. und 728 *mm* Barometerstand. Nach Absorption durch alkalische Pyrogallollösung hinterblieben 2·5 *cm³* Stickstoff bei 21° C. und 728 *mm* gemessen. Auf 0° und 760 *mm* umgerechnet, ergibt dies

4·71 *cm³* Gesammtgas,
2·17 *cm³* Stickstoff.

Auf 2·17 Volumtheile Stickstoff entfallen nun aber $\frac{2 \cdot 17 \times 21}{79} = 0 \cdot 57\ cm^3$ Sauerstoff. Somit waren in den 4·71 *cm³* Gesammtgas 2·74 *cm³* Luft und 2 *cm³* = 0·00286 *g* Sauerstoff.

Das im Schiffchen zurückgebliebene MnO_x wog....0·1168 *g*,
nach der Reduction zu MnO .....0·1082 *g*,
abgegeben wurden daher.....0·0086 *g* Sauerstoff.

In 0·1082 *g* MnO sind enthalten

0·0244 *g* O

und

0·0838 *g* Mn.

Die Gesammtmenge des Sauerstoffs ist demnach

$$0 \cdot 00286 g + 0 \cdot 0086 g + 0 \cdot 0244 g = \mathbf{0 \cdot 06586} g.$$

In Procenten ergeben sich auf

70·029% Mangan: 29·971% Sauerstoff.

Das Atomverhältniss ist dann:

$$\frac{70 \cdot 029}{54\ 8} : \frac{29 \cdot 971}{15 \cdot 96} = 1 \cdot 2779 : 18 \cdot 779 = \mathbf{2 : 2 \cdot 94}.$$

Digitized by Google

2. Unbestimmte Flugstaubmenge.

Nach dem Glühen im Kohlensäurestrom verblieben ....0·2286*g* MnO_x
Nach der Reduction im Wasserstoffstrom .....0·2115*g* MnO
Abgegeben wurden .....0·0171*g* O.

0·2115*g* MnO enthalten
0·1638*g* Mn
und
0·0477*g* O.

Im Ganzen wurden 7·1 *cm³* feuchtes Gas bei 20° C. und 737 *mm* aufgefangen; davon wurde 1 *cm³* nicht von alkalischer Pyrogallollösung absorbirt. Dieser Cubikcentimeter Stickstoff brachte 0·265 *cm³* Sauerstoff mit; daher waren dem aufgefangenen Sauerstoff 1·26 *cm³* Luft beigemengt. Somit verbleiben 5·84 *cm³* Sauerstoff, oder auf 0° und 760 *mm* reducirt, 5·15 *cm³* = 0·0073*g* Sauerstoff.

Der Gesammtsauerstoff beträgt .....0·0721 *g*,
Mangan .....0·1638 *g*,
Summe..0·2359 *g*.

In Procenten ergibt dies:

69·44% Mangan und
30·56% Sauerstoff.

Das Atomverhältniss ergibt sich daraus:

$$\frac{69\cdot44}{54\cdot8} : \frac{30\cdot56}{15\cdot96} = \mathbf{2 : 3\cdot02}.$$

3. Unbestimmte Flugstaubmenge.

Nach dem Glühen im Kohlensäurestrom verblieben .....0·1451*g* MnO_x
Nach der Reduction im Wasserstoffstrom .....0·1343*g* MnO
Somit wurden abgegeben .....0·0108*g* O.

Im Ganzen wurden 4·5 *cm³* feuchtes Gas bei 20° C. und 737 *mm* aufgefangen, davon wurde 1·2 *cm³* nicht absorbirt.

Auf 0° und 760 *mm* reducirt, ergibt dies

1·34 *cm³* Luft und 2·63 *cm³* = 0·0038*g* Sauerstoff.

0·1343*g* MnO enthalten
0·1040*g* Mn
und
0·0303*g* O.

Somit beträgt die Menge des gesammten Sauerstoffs .....0·0449,
des Mangans .....0·1040,
Summe..0·1489,

Digitized by Google

oder in Procenten ausgedrückt:

$$69{\cdot}89\% \text{ Mn und } 30{\cdot}11\% \text{ O},$$

woraus sich das Atomverhältniss ergibt:

$$\frac{69{\cdot}89}{54{\cdot}8} : \frac{30{\cdot}11}{15{\cdot}96} = 2 : 2{\cdot}96.$$

Als Mittel dieser drei Bestimmungen ergibt sich das Verhältniss 2 : 2·973, das Atomverhältniss stellt sich somit Mn : O = 2 : 3, d. h. das Mangan des Amalgams oxydirt sich freiwillig zu Manganoxyd.

Bei der Bestimmung des Mangans als Oxydul hat man nur zu beachten, dass man das Schiffchen, in welchem die Reduction geschieht, im Wasserstoffstrom völlig erkalten lasse, bevor man die Wägung vornimmt. Die Resultate sind hinreichend genau, wie folgende Zahlen beweisen.

Mn_3O_4 angewandt	MnO		statt 100 MnO oder 100 Mn gefunden
	gefunden	berechnet	
0·7473 *g*	0·6957	0·6950	100·09
1·0811 *g*	1·0064	1·0054	100·1
0·7905 *g*	0·7365	0·7352	100·17

III.

Die Angaben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Mangans sind äusserst schwankende, oft sich direkt widersprechende. Bald wird angegeben, dass sich das Mangan äusserst rasch an der Luft oxydire, so dass es unter Petroleum aufbewahrt werden müsse, bald heisst es wieder, das Mangan behalte seine blanke Oberfläche unverändert.

Was das specifische Gewicht betrifft, so genügt es wohl anzuführen, dass die Angaben um mehr als eine Einheit auseinandergehen.

Digitized by Google

Über das Verhalten des Mangans gegen Metallsalzlösungen, worüber seit mehr als 50 Jahren nichts gearbeitet worden zu sein scheint,[1] herrscht ebenfalls starker Irrthum.

Alle diese sich widersprechenden oder unrichtigen Angaben sind nur auf den einen Umstand zurückzuführen, dass die einzelnen Forscher ihre Beobachtungen mit mehr oder weniger reinem Metall anstellten, sich demnach mehr oder weniger der Wahrheit näherten. Mit absolut reinem Mangan wurden bis heute — abgesehen von der Arbeit von Guntz,[2] welcher das Verhalten dieses Metalles zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Stickstoffoxyd untersuchte — überhaupt noch keine Versuche gemacht.

Um die Eigenschaften des Mangans festzustellen, ist es selbstverständlich erforderlich, dieselben an wirklich reinem Material zu studiren. Um zu solchem zu gelangen, bleibt heute einzig und allein die elektrolytische Darstellung übrig. Der pyrotechnische Weg kann nicht zum Ziele führen, da kein Tiegelmaterial bei der Schmelzung des Mangans von diesem unangegriffen bleibt. Dasselbe bildet, wie Troost und Hautefeuille[3] nachgewiesen haben, chemische Verbindungen mit Kohlenstoff und Silicium, auch ist es im Stande, Calcium aus Calciumfluorid,[4] sowie Bor aus geschmolzenem Borax[5] zu reduciren.

Von den verschiedenen Methoden der Gewinnung des Mangans muss ich hier absehen, und kann nur auf die Arbeiten von Brunner,[6] Bullock,[7] Loughlin,[8] Glatzel,[9] Diehl,[10]

---

[1] Seit dem Erscheinen der Abhandlung von N. W. Fischer: »Verhältniss der chem. Verwandtschaft zur galvanischen Elektricität«, 1830.

[2] Bulletin de la société chimique de Paris, 1892, p. 275.

[3] Chemisches Centralblatt, 1875, S. 609.

[4] Bullock, Berliner Berichte, 1889, *22c*, S. 656.

[5] Brunner, Dingler polyt. Journal, 1857, Bd. 144, S. 187.

[6] Dingler polyt. Journal, 1857, Bd. 144, S. 184; Bd. 146, S. 44.

[7] Berliner Berichte 1889, *22c*, S. 656.

[8] Chemisches Centralblatt, 1872, S. 307.

[9] Berliner Berichte, 1889, *22*, S. 2857.

[10] Chemisches Centralblatt, 1885, S. 931.

Digitized by Google

Deville,[1] Moissan,[2] Valenciennes,[3] Giles[4] und Guntz[5] hinweisen. (Eine Zusammenstellung der verschiedenen Gewinnungsmethoden findet man in dem Werke von Erdmann—Bender: »Chemische Präparatenkunde«, I. Bd., S. 469—473.)

Glüht man Manganamalgam im Wasserstoffstrom, so wird das Quecksilber vollkommen abgegeben und reines Mangan bleibt zurück (dasselbe hält auch nicht die geringste Spur von Wasserstoff fest). Zur Erzielung eines reinen Produktes ist es unbedingt erforderlich, völlig sauerstofffreien Wasserstoff zu verwenden. Um nicht, wie Guntz,[6] pyrophorisches Mangan zu erhalten, und um sicher zu sein, dass alles Quecksilber sich verflüchtige, habe ich auf schwache Rothgluth erhitzt. Das Mangan bleibt als eine graue, poröse Masse von der Form des angewandten Amalgames zurück. Im Achatmörser zerrieben, gibt es ein schiefergraues, selbst unter starkem Druck glanzlos bleibendes Pulver, welches sich an trockener Luft trotz seiner feinen Vertheilung vollkommen unverändert hält. Das von Brunner dargestellte Mangan behielt seine blanke, polirte Oberfläche, der Atmosphäre des Laboratoriums preisgegeben, ebenfalls unverändert.

Das pulverförmige Mangan ist bei gewöhnlicher Temperatur weder magnetisch, noch magnetisirbar. Von Wasser wird es in der Kälte langsam, rasch aber in der Wärme angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure greift es in der Kälte sehr wenig an, aber energisch und unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure beim gelinden Erwärmen. Verdünnte Schwefelsäure greift es unter Wasserstoffentwicklung sofort an. Concentrirte Salpetersäure, dem pulverigen Mangan zugefügt, wirkt unter glänzender Feuererscheinung, die mit schwacher Explosion verbunden ist, auf das Metall ein. Ich

---

[1] Dingler polyt. Journal, 1856, Bd. 140, S. 438.

[2] Compt. rend. LXXXVIII, S. 180.

[3] Chemisches Centralblatt, 1870, S. 243.

[4] Jahresbericht für 1862, S. 154.

[5] Bulletin de la société chimique de Paris, 1892, p. 275.

[6] Pyrophorisches Mangan erhielt Guntz durch Erhitzen des Amalgames im luftverdünnten Raum auf 200—250° C.

Digitized by Google

möchte nicht rathen, den Versuch mit grösseren Mengen anzustellen. Verdünnte Salpetersäure bewirkt lebhafte Gasentwicklung. Salzsäure, Essigsäure, sowie auch Natronlauge greifen das Mangan unter Wasserstoffentwicklung lebhaft an. Von einer Chlorammoniumlösung wird das Mangan unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung vollkommen gelöst. Die dabei sich abspielende Reaction lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$Mn + 4NH_4Cl = MnCl_2 . 2NH_4Cl + 2NH_3 + H_2.$$

Um die Richtigkeit derselben nachzuweisen, wurden 0·3127 *g* Mangan mit einer Chlorammonlösung übergossen und das freiwerdende, durch einen Kühler geführte Ammoniak über 50 *cm*³ titrirter Salzsäure (1 *cm*³ = 5·465 *mg* Ammoniak) aufgefangen. Der Säureüberschuss wurde mit Lauge zurücktitrirt. Es stellte sich heraus, dass 35 *cm*³ der vorgelegten Säure vom Ammoniak gebunden wurden, d. h. es entwickelten sich **191·8** *mg* Ammoniak; die Rechnung verlangt **193·8** *mg*.

Was die Reductionswirkung des Mangans Metallsalzlösungen gegenüber anlangt, so scheint darüber, wie bereits erwähnt, lange nichts gearbeitet worden zu sein. Desshalb stellte ich auch in dieser Richtung Versuche an. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass das pulverige Mangan mit der warmen Lösung des betreffenden Metallsalzes übergossen wurde (es gelangten hauptsächlich Sulfate zur Verwendung). Nach der meist sehr stürmischen Reaction wurde das ausgeschiedene Metall durch Decantirung mit kaltem Wasser gewaschen und behufs Entfernung des vielleicht noch vorhandenen Mangans mit einer Chlorammonlösung behandelt. Der so gewonnene Rückstand wurde nun auf seine metallische Natur weiterhin untersucht. Bei den weichen Metallen, wie Zinn, Blei, Cadmium, genügt schon ein Reiben des schwammigen Reactionsproductes an der Gefässwand, um glänzende Metallflitter zu erhalten. Einfach und elegant kann der Nachweis für die magnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt erbracht werden. Führt man die Eprouvette, in welcher sich die Reaction vollzogen hat, zu einer selbst nicht besonders empfindlichen Magnetnadel, so wird dieselbe stark abgelenkt. Diese Erscheinung, obwohl für sich allein schon genügend, wurde nicht

Digitized by Google

als vollgiltiger Beweis der Reduction angesehen. Die schwammig niedergeschlagenen Metalle wurden mit Chlorammonlösung behandelt und weiter auf ihre metallische Natur untersucht. — Bei gewissen Metallen, wie Eisen und Zink ist es zweckmässig, die Untersuchung sofort vorzunehmen, um fernere Veränderungen des abgeschiedenen Metalles auszuschliessen.

Auf diese Weise gelingt es, leicht und sicher nachzuweisen, dass das Mangan im Stande ist, Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismuth, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Cadmium und Zink aus ihren Salzlösungen auszuscheiden. Fischer[1] verneint für die angeführten Metalle die Reductionsfähigkeit, er stellte seine Versuche mit unreinem, siliciumhaltigen Mangan an, und gelangte daher zu falschen Resultaten.

Das specifische Gewicht des Mangans wird selbst in den neuesten Werken als innerhalb der Grenzen 6·85—8·013 liegend angegeben. Ich will die einzelnen Angaben der Beobachter, soweit ich dieselben in der mir zur Verfügung stehenden Literatur auffinden konnte, mittheilen:

6·85	Bergmann[2]
7·00	Hjelm[3]
7·072—7·231	Bullock[4]
7·138—7·206	Brunner[5]
7·3921	Glatzel[6]
(7·5	Mendelejeff)[7]
7·84—7·993	Loughlin[8]
8·013	John.[9]

---

[1] Kraut-Gmelin, I, 1, S. 709.

[2] Kraut-Gmelin, II, 2, S. 431.

[3] Crell's Ann., 1787, I, S. 158, 446.

[4] Berliner Berichte, 1889, *22c*, S. 656.

[5] Dingler polyt. Journal, 1857, 144. Bd., S. 188.

[6] Berliner Berichte, 1889, *22*, S. 2857.

[7] Von Mendelejeff angenommene Zahl. Siehe »Grundlagen der Chemie« auf der grossen Tabelle vor S. 685.

[8] Chem. Centralblatt, 1872, S. 307.

[9] Kraut-Gmelin, II, 2. S. 431.

Digitized by Google

Wie man sieht, sind die Angaben äusserst differirende, selbst wenn man die über hundert Jahre alten Zahlen Bergmanns und Hjelms ausseracht lässt.

Um das specifische Gewicht des pulverigen reinen Mangans zu bestimmen, machte ich eine Reihe von Versuchen unter Beobachtung aller Correcturen und Vorsichtsmassregeln. Ebenso wie beim Manganamalgam wurden auch hier die Bestimmungen mit dem Pyknometer ausgeführt. Als Pyknometerflüssigkeit diente wieder Nitrobenzol. Die Angaben sind reducirt auf den luftleeren Raum und beziehen sich auf Wasser von 4° C. Fünf Bestimmungen lieferten mir folgende Werthe:

7·422
7·445
7·406
7·404
7·429

7·4212 im Mittel

Daraus rechnet sich nun:

Der mittlere Fehler einer Messung.....± 0·017
Der mittlere Fehler des Mittelwerthes.....± 0·0076
Der wahrscheinliche Fehler einer Messung.± 0·011
Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes.....± 0·003.

Die Zahl 7·4212 stimmt beinahe mit der von Mendelejeff angenommenen Zahl 7·5 überein, und dürfte der Wahrheit wohl am nächsten kommen.

Aus dem Atomgewicht des Mangans 54·8 und dem specifischen Gewicht 7·421 desselben berechnet sich das Atomvolumen zu 7·385.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Zinns und seines Oxyds

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1893.)

Bei Versuchen, welche das Studium des Verhaltens der Metalle zu Stickoxyd in der Hitze zum Gegenstande hatten, wurde beobachtet, dass das bei der Oxydation des Zinns entstehende Zinnoxyd in höchst eigenthümlichen Gebilden, nämlich in Form von Kugeln, Würmern und anderen nachahmenden Gestalten aufzutreten pflegt.

Diese Erscheinung wurde anfangs für eine specifische Wirkung des Stickoxyds gehalten, weil man annahm, dass sie doch bekannt hätte sein müssen, wenn sie auch bei der Verbrennung des Zinns mittelst Luft oder Sauerstoff zu beobachten wäre. Es stellte sich indessen bald heraus, dass diese Annahme eine irrige war, indem man auch bei der Verwendung von Stickoxydul, Luft und Sauerstoff die blasen- und wurstartigen Massen leicht gewinnen konnte.

Als die betreffenden Versuche später zum Studium dieser Erscheinung tagelang im Gang waren, wurde weiters die, wie ich glaube, noch nicht bekannte Beobachtung gemacht, dass man auf diese Art, d. h. durch Erhitzen von Zinn an der Luft, schön krystallisiertes Zinnoxyd darstellen kann.

Diese Eigenthümlichkeiten des Zinns sollen im Folgenden besprochen werden.

Bisher kennen wir nach Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie (III., S. 105) bekanntlich folgende Methoden zur Bereitung von reinem krystallisirten Zinnoxyd:

Digitized by Google

1. Glühen von Wasser mit Zinntetrachloriddampf;
2. Glühen von Calciumoxyd mit Zinntetrachloriddampf;
3. Glühen von Zinnoxyd im Chlorwasserstoffstrome.

Die ersten zwei Verfahren rühren von Daubrée her, die dritte Methode hat Deville aufgefunden.

Weiters hat G. Wunder[1] durch Erhitzen von amorphem Zinnoxyd in der Phosphorsalz- und Boraxperle mikroskopische Krystalle von Zinnoxyd erhalten, die im einen Fall Anataszinnstein, im anderen Kassiterit waren.

Aus zinnhältigen Legirungen erhielten Törmer[2] und Abel[3] zufällig krystallisirtes Zinnoxyd. Ersterer beobachtete in dem Flammenofen einer Geschützgiesserei an einer schadhaften Stelle »stark glänzende, nadelförmige Krystalle«, die Zinnoxyd gewesen »sein dürften«, und Letzterer erhielt »harte, glänzende, spröde Nadeln« in einem Tiegel, in welchem die Schlacken aus einem Geschützmetallgiessofen behufs Wiedergewinnung von Bronce umgeschmolzen wurden. Törmer's Krystalle waren übrigens nach seiner Angabe kupferhältig.

Dass man aus reinem Zinn durch einfaches Erhitzen an der Luft krystallisiertes Oxyd erhalten könne, wird in der von mir durchgesehenen Literatur nirgends erwähnt.

Zu den nun zu besprechenden Versuchen diente vorzugsweise ein sehr reines Bancazinn, welches ausser Spuren von Kupfer und Eisen keine nachweisbaren Beimengungen enthielt und vor weiterer Verwendung meistens behufs Reinigung (vergl. unten) längere Zeit an der Luft erhitzt wurde.

Der Nachweis des Kupfers gelang in dem Rückstande, welcher beim Erhitzen von etwa 30*g* des Metalls im Chlorstrom hinterblieb, und die Gegenwart des Eisens konnte erkannt werden, wenn man etwa 2*g* Zinn in Salzsäure löste, mit Schwefelwasserstoff fällte und nach dem Einengen des Filtrates mit Ferrocyankalium prüfte. Verglich man die so erhaltene Berlinerblaureaction mit der, welche eine entsprechend verdünnte Eisenchloridlösung gab, so konnte man den Eisengehalt des käuflichen Bancazinns auf **0·001%** schätzen.

---

[1] Journal für pr. Chemie (2), *2*, 206.
[2] Journal für pr. Chemie, *37*, 380.
[3] Jahresbericht für Chemie, 1857, 221.

Digitized by Google

I.

Schmilzt man Zinn in einem schief gestellten, unbedeckten Porzellantiegel, so treten aus der Oxydhaut in der Regel nach einigen Stunden mattgraue, glänzende Tropfen heraus, welche, indem sie vorzugsweise nach einer Richtung wachsen, nach und nach zur Entstehung der schon erwähnten wurmartigen Gebilde Anlass geben. Dieselben sehen der Gestalt nach den bekannten Pharaoschlangen ähnlich; sie sind bei Anwendung von reinem Metall gleich der Oxydhaut in der Kälte weiss, in der Hitze gelb, im Mittel vielleicht 5 *mm* dick und einige Centimeter lang, oft aber auch winzig klein, draht- bis haarförmig. Meist erscheinen diese Würmer mit Quer- oder Längsstreifen versehen und immer enthalten sie einen metallischen Kern, der gegen das Ende hin an Dicke zunimmt und an dieser Stelle oft nur mit einer dünnen, durchscheinenden Oxydhaut bedeckt ist

Der Versuch gelingt schon ganz gut, wenn man fünf bis zehn Gramme Zinn in einem Tiegel von ca. 30 cm^3 Inhalt über einem guten Bunsenbrenner erhitzt; besonders schöne und mannigfaltige nachahmende Gestalten habe ich aber bekommen, als 30—50 *g* Metall in einem schwerschmelzbaren Kolben, der auf einem Drahtnetz stand, mit der besenförmigen Gebläseflamme erhitzt wurden, während ein nicht zu rascher Luft- oder Stickoxydulstrom in das Innere geleitet wurde. Zinnspähne, welche im Porzellanschiffchen oxydirt werden, geben äusserst niedliche Dentriten.

Die Ursache für die Entstehung dieser merkwürdigen Gebilde, von denen die Lichtdrucktafel[1] eine Vorstellung machen soll, ist eine überaus einfache: die nach innen allmälig an Dicke zunehmende Oxydschichte treibt das geschmolzene Metall durch die dünnsten Stellen hindurch, und indem sich die heraustretenden Tropfen sofort wieder oxydiren, bilden sich die kugel- und röhrenförmigen Massen. Diese Vorgänge wiederholen sich, bis ein grosser Theil des Metalls in Oxyd verwandelt ist.

---

[1] Dieselbe wurde nach einer Photographie angefertigt, welche ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Gottlieb Marktanner verdanke.

Digitized by Google

Wird nach etwa zwölfstündigem Erhitzen das über dem Metall befindliche Oxyd untersucht, so findet man es aus zarten, spröden, schneeweissen und etwa asbestartigen plattgedrückten Nadeln bestehend, deren Längsrichtung senkrecht zum Spiegel des geschmolzenen Metalls steht.

Diese, durch Erhitzen von Zinn im Porzellantiegel erhaltenen Krystalle sind selbstverständlich reines Zinnoxyd.

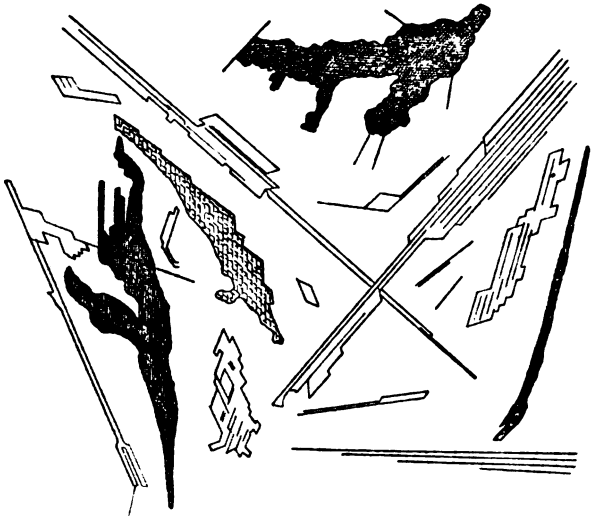


Fig. 1.

Zur Sicherheit wurde eine Zinnbestimmung durch Reduction im Wasserstoffstrome ausgeführt: 0·7287 *g* Oxyd gaben 0·5736 *g* Metall oder 78·71%; die Rechnung verlangt unter Zugrundelegung von Bongartz-Classen's Atomgewicht 78·82%.[1]

Die Form des krystallisirten Zinnoxyds betreffend, theilte mir Herr Professor Dr. Rudolf Scharizer, dem ich für seine diesbezügliche Untersuchung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank sagen muss, mit, »dass die Substanz oblonge und rhombische Blättchen bildet, was mit Cassiterit und Anatas-zinnstein stimmen würde. Doch scheinen die Winkel der rhombischen Platten, circa 130° respective 50° eher für Anatas-ähn-

[1] B. B. *21*, 2900. Bongartz und Classen geben auch an, dass man so stets etwas zu wenig Zinn findet, z. B. 78·78% statt 78·82%.

Digitized by Google

liche Formen zu sprechen als für Cassiterit. Bourgeois erwähnt beim künstlichen Anatas einen Winkel von 136°. Das würde bei dem Umstande, dass die Winkelbestimmungen bei solch kleinen Krystallen auf eine Genauigkeit nicht mehr Anspruch machen, für Anatasformen sprechen.«

Die nebenstehende Figur, welche etwa 170facher Vergrösserung entspricht, soll die häufigsten Formen zur Anschauung bringen.[1]

Das specifische Gewicht hat Herr Otto Prelinger mit grosser Sorgfalt ermittelt und dabei folgende Resultate gewonnen:

SnO_2[2]	dadurch g H_2O verdrängt	bei $t°$ C.	Dichte des H_2O bei $t°$	Dichte des SnO_2 (bezogen auf 4°)
I) 3·3342 g	0·4778	19°	0·998460	6·989
II) 2·3743 g	0·3425	18·6	0·998538	6·924
III) 1·3981 g	0·1975	17·4	0·998766	7·088
IV) 7·2300 g	1·0365	18	0·998654	6·9855
V) 9·1114 g	1·2924	19·5	0·998359	7·0615

Danach beträgt das mittlere specifische Gewicht meines krystallisirten Zinnoxyds 7·0096 bezogen auf Wasser von 4°C.

Nach Landolt-Börnstein's Tabellen besitzen Zinnstein und geglühtes Zinnoxyd die specifischen Gewichte 6·85—6·98, beziehungsweise 6·89—7·18.

Der Härtegrad liegt zwischen der sechsten und siebenten Stufe.

Um denselben zu ermitteln, habe ich das Präparat mit Schellack ($^1/_8$ vom Gewichte des Zinnoxyds) innig verrieben, das Gemisch mit Hilfe eines

[1] Das Zinnoxyd des Handels enthält auch häufig ähnliche Krystalle (oder deren Bruchstücke), namentlich Nadeln. Dieselben waren aber bei allen von mir untersuchten Proben viel kleiner, als bei meinen Präparaten.

[2] Sämmtliche Proben waren mit concentrirter Salz- und Flusssäure digerirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht worden. Probe IV war ein Gemisch der Proben I, II und III.

Digitized by Google

passenden Drahtes in ein etwa 3 *mm* weites Glasröhrchen gestampft und dieses vorsichtig so lange über einer kleinen Flamme erwärmt, bis die Masse bräunlich wurde, d. h. bis das geschmolzene Harz das Oxydpulver durchtränkt hatte. Nun wurde die etwa breiige Masse comprimirt, indem man den Draht nach Art eines Stempels wirken liess, während man das offene Ende gegen eine feste Unterlage hielt. Endlich schob man (eventuell nach nochmaligem Erwärmen) das so gewonnene Stängelchen wieder mit Hilfe des Drahtes aus dem Rohr heraus.

Diese ziemlich festen Stängelchen ritzten Feldspath (Adular) mit Leichtigkeit, griffen aber spiegelnde Quarzflächen nicht im Geringsten an. Dass Glas ebenfalls geritzt wurde, und dass eine Glasfeile auf der Zinnoxydschellackmasse schrieb, steht damit im Einklang. — Wir fügen hinzu, dass natürlicher Zinnstein bekanntlich ebenfalls die Härte 6—7 besitzt, und dass Daubrée's und Wunder's Zinnoxyd »Glas ritzte«.

In Säuren ist unser krystallisirtes Zinnoxyd ganz unlöslich.

Die Frage, welchem Umstande eigentlich die Zinnoxydkrystalle ihre Entstehung verdanken, vermag ich nur unvollständig zu beantworten; sicher scheint mir lediglich, dass sie unmittelbar beim Oxydationsprocess entstehen, nicht nachträglich aus etwa zuerst gebildetem amorphen Oxyd. Denn dieses (z. B. aus sogenannter Metazinnsäure dargestellt) wird bei andauerndem Erhitzen in einem indifferenten Gas (Stickstoff) oder an der Luft ebensowenig krystallinisch wie beim Erhitzen in Berührung mit dem geschmolzenen Metall; wenigstens wurde in einem Präparat, welches dreissig Stunden lang mit Zinn in einer Stickstoffatmosphäre auf Rothgluht erhitzt worden war, bei 1000facher Vergrösserung keine Andeutung einer krystallinischen Structur wahrgenommen. Der einzige Unterschied gegenüber dem blassstrohgelben Ausgangsmaterial war die schneeweisse Farbe, welche die dem Zinn zunächst befindlichen Partien angenommen hatten.

Auch die Flüchtigkeit des Zinns kommt bei der angewandten Temperatur meiner Meinung nach nicht in Betracht, denn als 1·7014 *g* reines Zinn im Wasserstoffstrome dreieinhalb Stunden im Glaser'schen Ofen auf die höchste damit erreichbare Glut erhitzt wurden, konnte absolut keine Gewichtsabnahme beobachtet werden.

Digitized by Google

II.

Sehr merkwürdig ist der Einfluss, welchen Spuren von Eisen, falls solche in dem zur Darstellung von Oxyd dienenden Zinn enthalten sind, auf die Farbe des Productes ausüben.

Als für die ersten Versuche käufliches »reines« Zinn angewandt wurde, fiel mir auf, dass auf dem geschmolzenen Metall zuerst eine rothbraune Haut auftrat, während die später herauskriechenden Würste stets mehr oder weniger weiss erschienen. Schmolz man aber Zinn, welches schon einmal zur Darstellung von Oxyd verwendet worden war, so erhielt man nur weisses Zinnoxyd. Es war sehr naheliegend, die Ursache der braunen Farbe der ersten Oxydhaut in einer Verunreinigung des Metalls, wobei man wieder vor Allem an Eisen denken musste, zu suchen. Dass diese Vermuthung richtig war, bewies u. A. ein Versuch, bei welchem Bancazinn (2 *g*) mit etwas Eisen (4 *mg*) gemengt oxydirt wurde;[1] man erhielt hiebei ebenfalls, ganz wie bei unreinem Metall zuerst eine rothbraune Oxydhaut und auch die zuerst auftretenden Würste waren, namentlich an der Basis, bräunlich, dagegen erschienen die später entstehenden ebenso schön weiss wie die aus dem reinen Metall gewonnenen.

Es oxydirt sich also beim Schmelzen von eisenhältigem Zinn das Eisen mit den ersten Zinnpartien. Infolgedessen gelingt es leicht, durch längeres Schmelzen von solchem Zinn bei Luftzutritt den Eisengehalt auf ein Minimum (vielleicht auf Null?) herabzudrücken. Als Beispiel wollen wir anführen, dass, während das oben erwähnte »reine« Zinn 0·05% Eisen enthielt, durch unvollständige Oxydation desselben ein Metall gewonnen wurde, welches höchstens 0·001% Eisen führte, m. a. W. dass der Eisengehalt auf ein Fünfzigstel des ursprünglichen Werthes herabgesetzt worden war.

Die Eisenbestimmung geschah im ersten Fall gewichtsanalytisch, im zweiten colorimetrisch wie oben beim Bancazinn. Bedenkt man, dass es wohl kaum möglich ist, das Eindringen

---

[1] Um eine Benetzung der Metalle zu erzielen, setzte man etwas Chlorzinklösung (Lötwasser) zu.

Digitized by Google

von Eisenspuren in die zu analysierenden Lösungen vollkommen zu vermeiden, so ergibt sich von selbst, dass die Zahl »0·001« als Maximalwerth aufgefasst werden muss; vielleicht war das gereinigte Zinn auch ganz eisenfrei? —

Jedenfalls geht aus dem Angegebenen noch hervor, dass man sehr geringe Eisenmengen in höchst einfacher Weise im Zinn aufzufinden vermag, wenn man die Farbe der beim Schmelzen an der Luft zuerst auftretenden Oxydschichte beobachtet. Wir fügen hinzu, dass das Oxydationsproduct des käuflichen Bancazinns (Fe-Gehalt: 0·001%) in den oberen Schichten stets einen zwar schwachen, aber doch eben erkennbaren Stich ins Gelblichbraune zeigte, welcher nie zu beobachten war, wenn man das Metall schon einigemale Male zu Oxydationsversuchen gebraucht hatte. Ein aus Bancazinn und dem käuflichen »reinen« Zinn hergestelltes Gemisch, welches etwa 0·003% Eisen enthielt, gab ein Oxyd, das zuoberst schon sehr deutlich ins Gelbbraune spielte.[1]

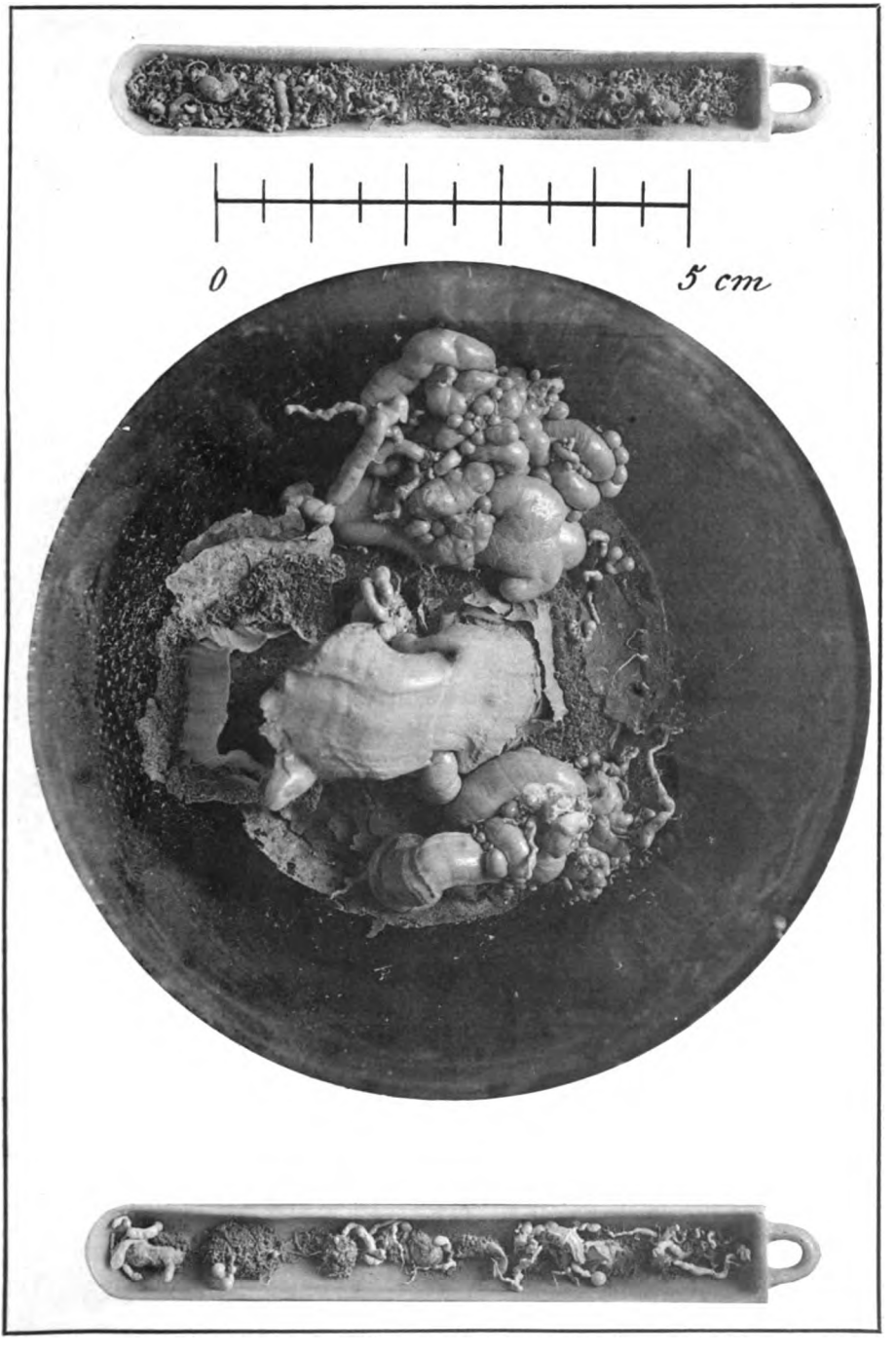
Unsere Methode zur Entdeckung von Eisenspuren im Zinn ist daher noch brauchbar, wenn sich der Eisengehalt in den Tausendstel-Procenten bewegt.

Ich bemerke zum Schlusse, dass ein nach der Methode von Bongartz und Classen (l. c.) dargestelltes Zinn sich mit Bezug auf das im Vorstehenden Gesagte ganz wie gereinigtes Bancazinn verhielt. Auch bei diesem Metall traten die Zinnoxydkrystalle und die nachahmenden Gestalten auf.

---

[1] Für solche Versuche benütze ich 0·5—1 *g* Zinn; die Dauer des Erhitzens beträgt zwei bis drei Stunden.

Digitized by Google



Lichtdruck von Max Jaffé.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das Pseudocinchonin

von

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit haben wir eine Untersuchung angekündigt,[1] welche die Darstellung eines Isomeren des Cinchonins in Aussicht stellte. Als Ausgangspunkt diente das von uns ebendaselbst beschriebene Hydrojodcinchoninjodhydrat $C_{19}H_{22}N_2O\,3HJ$, in welcher Verbindung 1 Molekül JH an Kohlenstoff gebunden gedacht werden muss. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck kann nun dieser Jodwasserstoff unter Bildung von Isomeren abgespalten werden.[2]

Eine stattliche Reihe isomerer Verbindungen des Cinchonins ist bereits bekannt, wie das Apocinchonin, Cinchonicin, Cinchonidin, Isocinchonidin, Apocinchonidin, Homocinchonidin, Isocinchonin, die von Jungfleisch und Leger dargestellten Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin und Cinchonilin, endlich die von Neumann und Pum dargestellten Isomeren β- und γ-Cinchonidin, wie β- und γ-Cinchonin. Der Zweck unserer Untersuchung ist, zu zeigen, dass das hier beschriebene Pseudocinchonin in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften verschieden ist von Cinchonin und seinen bisher bekannten Isomeren.

Die Abspaltung von Jodwasserstoff geht in der Weise vor sich, dass das oben erwähnte Jodhydrat in Einschmelzröhren, die zu drei Viertel ihres Volumens mit der 10fachen Gewichts-

---

[1] Berichte, 1891, Nr. 13.

[2] Ebendaselbst: Darstellung von Isochinin.

Digitized by Google

menge Wasser 5—6 Stunden auf 150—160° erhitzt wird. Nachdem das Hydrojodcinchominjodhydrat in der zugefügten Wassermenge nicht vollkommen löslich ist, so tritt durch längere Einwirkung allmälige Lösung ein. Beim Öffnen der Röhren bildet sich nach längerem Stehen ein gelber nadelförmiger Niederschlag, der in seinem Aussehen von der ursprünglich angewendeten Substanz abweicht, sich in heissem Wasser auflöst und beim Erkalten grossentheils auskrystallisirt. Der Analyse nach, die scharf stimmende Zahlen ergab, erwies sich der Körper als ein saures Jodhydrat des Cinchonins oder seiner Isomeren. Da aber wir uns überzeugten, dass das saure Cinchoninjodhydrat ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich ist, so abstrahirten wir von einer Trennung dieser Basen durch Umkrystallisiren dieser Verbindung, besonders da das neutrale Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit zur Abscheidung der neuen Base geeigneter erschien.

Der Röhreninhalt wird in einen Kolben überleert, mit Ammon gefällt, das Jodammonium ausgewaschen, respective abgesaugt. Die so erhaltene Rohbase erwies sich, wie die nachfolgenden Versuche zeigten, als ein Gemenge von unverändertem Cinchonin, Isocinchonin und Pseudocinchonin. Um letzteres zu isoliren, wurde anfangs das eigenthümliche Verhalten der Base zu Äther berücksichtigt. Da kochender Äther dieselbe löst, so gelingt eine Trennung von dem beigemengten Cinchonin. Filtrirt man rasch, so fällt die neue Base beim Erkalten. Indessen erwies sich nachfolgendes Verfahren zur Trennung der Basen als das geeignetste. Das Sulfat des Pseudocinchonins zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus. Das Basengemenge wurde in Wasser suspendirt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Beim Einengen dieser Lösung krystallisiren bald lange asbestartige Nadeln, die schon ihrem Aussehen nach von dem Cinchoninsulfat vollkommen verschieden sind. Überlässt man diese Lösung einige Stunden sich selbst, so erstarrt der Inhalt des Becherglases zu einer aus Nadeln verfilzten Krystallmasse, die abgesaugt wurde. Im Filtrate *B* befindet sich die Hauptmenge des Cinchonins und Isocinchonins. Da die Löslichkeit der Krystalle in Wasser bestimmt wurde (20 cm^3 Wasser hinterliessen bei 18° C. 0·1735 *g*) und eine

Digitized by Google

Abnahme derselben beim Umkrystallisiren constatirt wurde, so wurde diese sechsmal aus Wasser umkrystallisirt. Die jeweiligen Mutterlaugen wurden eingeengt und für sich weiter verarbeitet. Nachdem die Substanz fünfmal aus Wasser umkrystallisirt war, wurde ihre Löslichkeit und ihr Schmelzpunkt, der ursprünglich bei 230—232° C. war, neuerdings bestimmt. Der letztere wurde bei 214—216° gefunden, während Cinchonin bei 252—253° schmilzt.

Die Löslichkeit wurde in der Weise bestimmt, dass man in 40 cm^3 Wasser bei 18—20° eine hinreichende Menge des Sulfats brachte, so dass bei langem Stehen (36 Stunden) und oftmaligem Schütteln der grösste Theil ungelöst zurückblieb. Hierauf wurde durch ein trockenes Filter in eine gewogene Platinschale filtrirt und die Lösung am Wasserbade eingeengt und schliesslich bei 115° C. zum constanten Gewichte gewogen.

20 cm^3 gesättigter Lösung gaben 0·1633 g bei 17° C.

Bei einer anderen Darstellung wurde genau ebenso verfahren und die Löslichkeit nach fünfmaligem Umkrystallisiren neuerdings bestimmt:

20 cm^3 gesättigter Lösung gaben 0·1651 g Rückstand.

Endlich fanden wir nach wiederholtem Umkrystallisiren: 20 cm^3 gesättigter Lösung hinterliessen 0·1635 g bei 20° C.

In 20 cm^3 Wasser lösen sich also 0·1633—0·1635 g Pseudocinchoninsulfat, während nach Dr. G. Pum[1] 0·282 g Cinchoninsulfat von der gleichen Menge Wasser bei 18—20° C. aufgenommen werden. Das neue Sulfat ist also bedeutend schwerer löslich wie jenes des Cinchonins. Ebenso blieb der Schmelzpunkt des Pseudocinchonins constant 214—216° bei der Darstellung der Base, welche den letzten Fractionen des Sulfats entspricht.

Neutrales Sulfat. Wurde bereits bei der Isolirung des Pseudocinchonins erwähnt; es bildet lange feine Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem dagegen leichter löslich sind; auch in Weingeist ist das Salz ziemlich leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren und erwies sich lufttrocken

[1] Monatshefte, 13, 8. Heft, 1, 82.

Digitized by Google

krystallwasserfrei, während die neutralen Sulfate des Cinchonins, Apocinchonins etc. Krystallwasser enthalten.

0·609 *g* gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 0·204 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$
SO_3...	11·50	11·71

Chloroplatinat. Dasselbe wird in orangegelben Krystallen erhalten, wenn man die angesäuerte Lösung des sehr löslichen Chlorhydrats mit Platinchlorid fällt. Man erhält so nach einer gefälligen Mittheilung, die ich Herrn Prof. Schrauf verdanke, »scheinbar dicktafelförmige quadratische Blättchen, aufgebaut aus hypoparallelgestellten Einzelindividuen. Hauptschwingungsrichtungen auf *oP* parallel den Diagonalen. Doppelbrechend. Wahrscheinlich monosymmetrisches System. Durchscheinend ohne merkbaren Dichroismus auf der Basisfläche.« Das Salz erwies sich beim Trocknen auf 115° C. als wasserfrei.

0·339 *g* lieferten geglüht 0·0937 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O\,PtCl_6H_2$
Pt...	27·64	27·62

Bijodhydrat. Wird erhalten beim Behandeln der freien Base mit verdünnter Jodwasserstoffsäure im Überschuss. Gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser schwerer denn im heissen aus letzterem umkrystallisirt wurden.

Das Salz ist empfindlich gegen Wärme, verfärbt sich beim Trocknen auf 100°.

I. 0·306 *g* des lufttrockenen Salzes brauchten nach Volhard 10·7 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Silberlösung.
II. 0·3920 *g* derselben Verbindung bedurften 13·7 cm^3 $^1/_{10}$ norm. Silberlösung.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{32}N_2O\,2HJ+H_2O$
	I.	II.	
J ..	44·40	44·36	44·7

Digitized by Google

Pseudocinchonin. Die aus dem reinen Sulfat durch Alkalien gefüllte Base ist weiss, anfangs flockig, nimmt aber nach einiger Zeit ein korniges Gefüge an. Frisch gefällt ist dieselbe in Äther in nicht unbeträchtlicher Menge löslich, doch fällt alsbald der grösste Theil schön krystallisirt aus. In Weingeist ist die Base in der Hitze leicht löslich und kann hieraus leicht umkrystallisirt werden. Auch in Chloroform. Benzol ist der Körper löslich, fast unlöslich aber in Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei 214—216°C. gefunden, derselbe blieb unverändert, wenn nach 5—6maligem Umkrystallisiren, Fractionen des Sulfats zur Darstellung der Base verwendet wurden. Das neutrale Chlorhydrat, sowie die meisten anderen Salze sind leicht löslich und schwer zum Krystallisiren zu bringen. Das neutrale Nitrat aber krystallisirt gut.

0·144 *g* lieferten, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4095 *g* Kohlensäure und 0·099 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77·34	77·55
H	7·61	7·48

Bei der Aufarbeitung des oben erwähnten Filtrates *B* wurde dasselbe mit Ammon gefällt, mit Äther ausgeschüttelt. In der Lösung konnte Isocinchonin durch sein charakteristisches Chlorhydrat, Chlorzinkdoppelsalz, wie durch den Schmelzpunkt der Base, 126—127° C., sicher nachgewiesen werden. Ebenso enthielt der ausgeätherte Rückstand noch unverändertes Cinchonin, welches durch sein Sulfat, wie durch seinen Schmelzpunkt 250—252° erkannt werden konnte.

Digitized by Google

stillationskölbchen blieb eine geringe Menge eines schwarzen, dickflüssigen Rückstandes.

Die beiden Piperonalfractionen, deren Schmelzpunkt bestimmt werden konnte, wogen zusammen nur ungefähr 20 *mg*. Um ihre Identität mit Piperonal sicherzustellen, wurden sie mit Chamäleonlösung oxydirt. Die erhaltene Säure schmolz bei $221^1/_2$ bis $224^1/_2°$; der Schmelzpunkt der reinen Piperonylsäure wird zu $227^1/_2$—228° angegeben.

Die alkalische Lösung wurde nach dem Ausäthern mit Salzsäure angesäuert. Der erhaltene dunkle Niederschlag schmolz noch nicht bei 295° und wog mit den früher erwähnten hochschmelzenden Producten zusammen 2·3 *g*. Seine Reinigung gelang nicht. Die saure Lösung setzte beim Stehen 50 *mg* einer bei 227—228° schmelzenden, fast farblosen Substanz (wahrscheinlich Piperonylsäure) ab. Das Filtrat gab an Äther 0·3 *g* dunkle, hochschmelzende, in Toluol unlösliche Substanz, 1·35 *g* Protocatechualdehyd, etwas Jod und in Toluol leicht lösliche Schmiere ab und war dann fast frei von organischer Substanz.

Es ist bemerkenswerth, dass die Synthese von Methylenäthern mit den Hilfsmitteln unserer Laboratoriumstechnik so schwer gelingt, während beim Lebensprocess der Pflanzen solche Verbindungen gar nicht selten gebildet werden.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XVIII. SITZUNG VOM 6. JULI 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft III und IV (März und April 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. b der Sitzungsberichte vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1892/93 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Ferner übermittelt das k. k. Ministerium des Innern ein Exemplar der Druckschrift: »Die Gebarung und die Ergebnisse der Krankheitsstatistik der nach dem Gesetze vom 30. März 1888, betreffend die Krankenversicherung der Arbeiter, errichteten Krankencassen im Jahre 1890«, II. Theil.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner neuesten Mondarbeiten eine 40-fach vergrösserte Zeichnung der Ringebene Capella und des Wallkraters Taruntius *C* nach photographischen Aufnahmen der Lick-Sternwarte.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet eine von ihm ausgeführte Untersuchung aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: »Einige Umwandlungen des Chinins«.

Digitized by Google

Herr Dr. Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag, übersendet eine Abhandlung: »Über Tangentencongruenzen einer Fläche«.

Die Herren Karl Pompe und Richard Siedek, Ober-Ingenieure im k. k. Ministerium des Innern in Wien, übersenden eine Abhandlung, betitelt: »Bericht, betreffend Versuche über das magnetische Verhalten des Eisens bei verschiedener Inanspruchnahme desselben«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (8. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Arbeit der Herren Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien: »Über den Verlauf der Bunsen'schen Flammenreactionen im ultravioletten Spectrum. Das Flammenspectrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Barium und das Verbindungsspectrum der Borsäure«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei von Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendete Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trockenen Destillation«, von Dr. Wilhelm Heinisch.
2. »Über das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon«, von Franz v. Hemmelmayr.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak überreicht eine Abhandlung des c. M. Herrn Prof. F. Becke in Prag: »Über die Bestimmbarkeit der Gesteinsgemengtheile, besonders der Plagioklase auf Grund ihres Lichtbrechungsvermögens«.

Das w. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Negative Versuchsergebnisse über das Orientirungsvermögen der Brieftauben«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun berichtet über die bisherigen Ergebnisse der im Auftrage der kaiserlichen Akademie ausgeführten botanischen Reise des Dr. E. v. Halácsy.

Der Secretär legt die soeben an die kais. Akademie gelangte geologische Karte des Europäischen Russland im Massstabe von 1 : 2,520.000 vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cruls, L., Le Climat de Rio de Janeiro. D'après les Observations Météorologiques faites pendant la période de 1851 à 1890. Rio de Janeiro, 1892; 4°.

Instituto Agronomico do Estado de São Paulo em Campinas, Relatorio Annual do Instituto Agronomico do Estado de 1892. S. Paulo, 1893; 8°.

Observatorio Astronómico de Madrid, Resumen de las Observaciones Meteorológicas, efectuadas en la Peninsula ibérica y en algunas de sur islas adyacentes durante el año de 1890. Madrid, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon

von

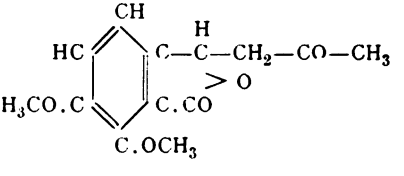
Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor einiger Zeit hatte Herr Prof. Goldschmiedt[1] durch Condensation von Opiansäure mit Aceton und mit Acetophenon in schwach alkalischer Lösung, nach der Reaction von Schmiedt und Claisen, drei Ketone erhalten, deren nähere Untersuchung er mir übertrug.

Über den einen dieser Körper, nämlich über den bei der Condensation von Opiansäure mit Acetophenon erhaltenen, das Mekoninmethylphenylketon, habe ich bereits früher[2] berichtet. Ich will nun im Folgenden auch einige Beobachtungen über die beiden anderen Ketone mittheilen, die ich gemäss der früher gebrauchten Nomenclatur als Mekonindimethylketon und Dimekonindimethylketon bezeichnen will, und denen nachstehende Formeln zukommen:

Mekonindimethylketon

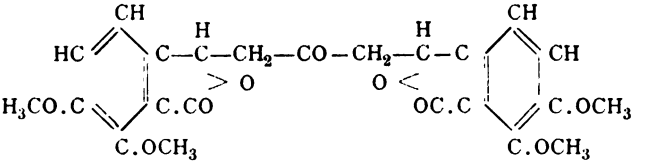


[1] Monatshefte für Chemie, XII, S. 474.

[2] Ebenda, XIII, S. 663.

Digitized by Google

Dimekonindimethylketon:



Die Darstellung dieser Substanzen durch Goldschmiedt geschah im Sommer bei Zimmertemperatur; ich habe nun gefunden, dass die Ausbeute innerhalb enger Grenzen sehr von der Temperatur abhängt, da in einem Falle, wo ich im Winter bei einer Zimmertemperatur von 18—20° C. die Condensation vornehmen wollte, trotz mehrtägigem Stehen dieselbe fast Null war, während bei den übrigen Darstellungen, wo bei Temperaturen gegen 30° C. operirt wurde, die Ausbeuten gute waren.

Mekonindimethylketon.

Verhalten des Ketons gegen Barythydrat in der Siedehitze.

Nach den Versuchen von Fittig [1] gehen alle Lactone beim Kochen mit Barytwasser in die Bariumsalze der entsprechenden Oxysäuren über, und kann diese Reaction geradezu als Kriterium für die Lactonnatur einer Verbindung angesehen werden. Da nun schon Goldschmiedt darauf hingewiesen hatte, dass die Opiansäure bei der erwähnten Condensation nicht als Aldehydosäure, sondern in der tautomeren Form reagirt, wodurch die Lactonformel für die gebildeten Ketone sehr wahrscheinlich wird, überdies aber auch das Mekoninmethylphenylketon sich in jeder Beziehung wie ein Lacton verhält, so wurde versucht, nach der Reaction von Fittig zu dem Bariumsalze der dem Lactone entsprechenden Oxysäure zu gelangen.

Zu diesem Behufe wurden 2 *g* Keton mit überschüssigem concentrirten Barytwasser eine halbe Stunde gekocht, hierauf in die Flüssigkeit Kohlendioxyd eingeleitet, filtrirt, nochmals zum Sieden erhitzt, von dem noch ausfallenden Bariumcarbonat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, 200, S. 63.

Digitized by Google

schieden sich schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die mehrmals aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Unter dem Mikroskope liessen sich ganz deutlich zwei verschieden krystallisirende Substanzen erkennen, doch schlugen alle Versuche zur Trennung der beiden Verbindungen in Folge der nahezu gleichen Löslichkeit derselben fehl, so dass von einer Gewinnung der reinen Oxysäure auf diesem Wege, der ein Gelingen nur unter Anwendung grosser Substanzmengen erwarten liess, Abstand genommen werden musste.

Um aber doch einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Reaction zu gewinnen, wurde die bei 110° getrocknete Substanz analysirt.

0·2037 *g* Substanz lieferten 0·0677 *g* Wasser, 0·3412 *g* Kohlendioxyd und 0·0675 *g* Bariumcarbonat; hieraus wurden nach Zusatz von Kaliumbichromat noch 0·0141 *g* Kohlendioxyd erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{15}O_6)_2Ba$	Berechnet für $(C_{10}H_9O_5)_2Ba$
C.....	45·67	46·49	43·24
H.....	3·69	4·47	3·24
Ba.....	23·04	20·41	24·68

Die gefundenen Zahlen weisen, wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, demnach darauf hin, dass das analysirte Bariumsalz ein Gemisch von opiansaurem Baryt mit der Bariumverbindung der gesuchten Oxysäure ist, und zwar würde sich daraus ein Gehalt von 30% Opiansäuresalz berechnen.

Um noch auf andere Weise darzuthun, dass thatsächlich ein Gemisch der beiden genannten Verbindungen vorlag, wurde die Bariumverbindung mit Salzsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Äther extrahirt. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde zur Überführung der etwa vorhandenen Opiansäure in den charakteristischen Äthylester mit Alkohol gekocht und die so erhaltene Lösung erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden dann noch mehrmals aus Alkohol umkrystal-

Digitized by Google

lisirt, wodurch sich zwei verschiedene Substanzen gewinnen liessen; die eine, bei 118° schmelzende, erwies sich als das regenerirte ursprüngliche Keton, während die zweite, bei 92° schmelzende, durch verschiedene Reactionen, besonders die von Goldschmiedt[1] angegebene mit Cyankalium, als Opiansäureäthyl-ψ-Ester[2] sich erkennen liess. Es tritt demnach durch kochendes Barytwasser partiell eine Spaltung des Ketons, analog der beim Mekoninmethylphenylketon bei der Einwirkung von kochenden Alkalien beobachteten ein; der grössere Theil desselben aber wird in das Bariumsalz der entsprechenden Oxysäure übergeführt.

Falls der Zerfall des Ketons durch siedendes Barytwasser wirklich nur auf einen Theil beschränkt bleibt, musste sich umgekehrt auch Opiansäure mit Aceton durch eine siedende Lösung von Barythydrat condensiren lassen.

Der Versuch bestätigte auch thatsächlich diese Erwartung.

2 *g* Opiansäure wurden mit der entsprechenden Menge Aceton und überschüssigem, kalt gesättigtem Barytwasser zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf Kohlendioxyd eingeleitet, filtrirt und das Filtrat eingedampft. Nach Zusatz von Alkohol und Äther schied sich ein gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Aus dieser Flüssigkeit liess sich durch Äther eine krystallinische Substanz extrahiren, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 118° zeigte. Es war also in der That Mekonindimethylketon entstanden.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Nach den Untersuchungen von Glücksmann[3] gibt Aceton bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat Brenztraubensäure; ebenso wird auch Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure oxydirt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, S. 53.

[2] Ebenda, XIII, S. 252.

[3] Ebenda. X, S. 770.

Digitized by Google

Es war demnach zu erwarten, dass das Mekonindimethylketon bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die entsprechende Ketonsäure, d. i. Mekoninbrenztraubensäure liefern würde.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* Keton in 1 *l* Wasser vertheilt, 5 cm^3 Normalkalilauge zugefügt und die Flüssigkeit am Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Ketons erwärmt. Hierauf wurde abgekühlt und langsam eine Lösung von 2 *g* Kaliumpermanganat in 1 *l* Wasser zufliessen gelassen. Bald trat Entfärbung ein, worauf vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt wurde. Letzteres wurde bis zur Erschöpfung mit Wasser ausgekocht, die so erhaltene Flüssigkeit mit dem Filtrate vereinigt, genau mit der berechneten Menge Schwefelsäure neutralisirt und auf ein geringes Volumen eingedampft.

Durch Extraction mit Äther liess sich daraus eine Substanz isoliren, deren Schmelzpunkt mit dem der Opiansäure übereinstimmte. Zur Feststellung der Identität wurde dieselbe durch Kochen mit Alkohol esterificirt, und zeigte auch der so erhaltene Ester im Schmelzpunkt sowohl, als auch in der Reaction mit Cyankalium vollständige Übereinstimmung mit dem Opiansäureäthyl-ψ-Ester.

Um das zweite Spaltungsproduct, das entweder Aceton oder sein Oxydationsproduct sein musste, nachzuweisen, wurde der Versuch unter denselben Verhältnissen wiederholt, diesmal aber mit Phosphorsäure angesäuert und hierauf destillirt.

Das stark saure Destillat gab die Reactionen der Ameisensäure, und nach Zerstörung derselben durch Kochen mit Quecksilberoxyd noch die der Essigsäure. Es war demnach die Oxydation nicht in dem vermutheten Sinne verlaufen.

Auch eine bei —10° C. ausgeführte Oxydation lieferte kein anderes Resultat.

Durch nachstehenden Versuch sollte nun entschieden werden, ob, was schon nach dem Verhalten des Mekonindimethylketon gegen Barythydrat unwahrscheinlich schien, die Spaltung des Ketons durch das Alkali erfolgte oder ausschliesslich durch den oxydirenden Eingriff des Kaliumpermanganats.

Digitized by Google

1 *g* Keton wurde mit Kalilauge von fünfmal stärkerem Gehalt als zur Oxydation verwendet worden war, gekocht, hierauf mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein geringes Volumen eingedampft.

Der Schmelzpunkt der sich hiebei ausscheidenden Krystalle liegt bei 117°, stimmt also mit dem des Ausgangsmateriales überein.

Es ist demnach die Bildung von Opiansäure bei der bei niederen Temperaturen durchgeführten Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht auf Alkaliwirkung zurückzuführen, nachdem eine Spaltung desselben in viel grösserer Concentration selbst bei Kochhitze nicht beobachtet werden konnte.

Hydrazon des Mekonindimethylketons.

Um das Hydrazon dieses Ketons zu erhalten, wurden 2 *g* Keton mit 2 *g* Phenylhydrazin drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, der Rohrinhalt in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich harzige Flocken ausschieden. Beim Zusatz von concentrirter Salzsäure zur heissen Flüssigkeit ging der grösste Theil wieder in Lösung, worauf mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Die zweite Fällung gab nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne wohlausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkte 159—160°.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen:

0·2577 *g* Substanz gaben 0·1387 *g* Wasser und 0·6316 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_2$
C	66·84	67·05
H.....	5·98	5·88

In Analogie mit dem Mekoninmethylphenylketon wäre zu erwarten gewesen, dass sich auch ein Dihydrazon[1] hätte dar-

[1] Siehe Anhang.

Digitized by Google

stellen lassen. Allein trotz vielfacher Versuche gelang es nicht, diese Verbindung zu erhalten.

Ebenso scheiterten auch die vielfach angestellten Versuche, die Oxime dieses Ketons zu gewinnen.

Einwirkung von siedendem Bromwasser.

2 *g* Substanz wurden längere Zeit mit Bromwasser unter zeitweiligem Ersatz desselben gekocht, wobei sich ein braungelbes Öl ausschied. Von demselben wurde heiss filtrirt und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 124° aus, die aus Wasser mehrmals umkrystallisirt wurden.

Dieselben waren, wie sich leicht nachweisen liess, bromhältig.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Zahlen:

0·2695 *g* Substanz gaben 0·0923 *g* Wasser und 0·4640 *g* Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_5Br$
C.....	46·96	47·41
H.....	3·85	3·95

Es hatte sich demnach bei dieser Reaction ein bromhältiger Körper gebildet, und zwar ist Ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt worden, der Körper daher als Monobrommekonindimethylketon zu bezeichnen.

Dimekonindimethylketon.

Ausser dem hauptsächlich entstehenden, vorstehend eingehender untersuchten Keton erhielt Goldschmiedt bei der Condensation von Opiansäure mit Aceton in geringer Menge einen Körper von der Zusammensetzung $C_{23}H_{22}O_9$ und dem Schmelzpunkte 150°, der als Dimekonindimethylketon bezeichnet werden soll, und über den ich im Folgenden ebenfalls Einiges mittheilen will.

Digitized by Google

Einwirkung von Barythydrat auf das Dimekonindimethylketon.

2 *g* Keton wurden mit concentrirtem Barytwasser längere Zeit gekocht, hierauf in die heisse Flüssigkeit Kohlendioxyd eingeleitet, filtrirt und das gelb gefärbte Filtrat eingedampft. Als keine Krystallisation eintrat, wurde mit Alkohol versetzt, worauf reichliche Mengen von Krystallen ausfielen, die in Wasser gelöst und abermals mit Alkohol, dem etwas Äther zugesetzt war, gefällt wurden.

Man erhält so feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, aber unter dem Mikroskope ebenso wenig wie im früheren Falle ein homogenes Product vorstellen.

Es gelang auch hier, mit Rücksicht auf die geringe Quantität verfügbarer Substanz, nicht, eine Trennung der Bariumsalze durchzuführen.

Nach einem ähnlichen Verfahren, wie ich es beim Mekonindimethylketon beschrieben habe, gelang auch hier der Nachweis, dass das Keton theilweise in Opiansäure und Aceton gesetzt, während ein grosser Theil in die Bariumverbindung der entsprechenden Oxysäure übergeführt worden war. Es wurde nämlich ein Theil der Barytsalze mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Äther extrahirt.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, die in heissem Wasser leicht löslich war und beim Erkalten wieder in farblosen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag bei 140° C.

Um eventuell beigemengte Opiansäure abzutrennen, wurde jetzt mit Alkohol gekocht und hierauf erkalten gelassen.

Nun liessen sich zweierlei Krystalle gewinnen, von denen die schwerer löslichen bei 150° C. schmolzen und die Eigenschaften des Dimekonindimethylketons zeigten, während die leichter löslichen bei 92° schmolzen und sich mit dem Opiansäure-ψ-Ester identificiren liessen. Es gestalten sich demnach die Verhältnisse beim Behandeln mit Barytwasser analog jenen beim Mekonindimethylketon beobachteten, indem ein Theil in Opiansäure und Aceton zerfällt, während

Digitized by Google

ein beträchtlicher Theil in das Bariumsalz der dem Lactone entsprechenden Oxysäure übergeht.

Als ich das Dihydrazon des Mekoninmethylphenylketons[1] beschrieb, habe ich mich auf ein analoges aus einem Lactone, und zwar dem Phtalid, von Victor Meyer und Münchmeyer[2] dargestelltes Hydrazon bezogen, da es mir entgangen war, dass die Angabe von Victor Meyer und Münchmeyer später durch W. Wislicenus[3] eine Berichtigung erfahren hat, wonach Phtalid sich wohl mit Phenylhydrazin verbindet, aber additionell, ohne Austritt von Wasser.

Herr Prof. Wislicenus hatte die Freundlichkeit, Herrn Prof. Goldschmiedt auf dieses Versehen aufmerksam zu machen; ich habe desshalb den beschriebenen Versuch nochmals ausgeführt und dabei dieselben Resultate erhalten, wie ich sie seinerzeit beschrieben hatte. Gleichzeitig habe ich constatirt, dass Wislicenus' Phtalid-Verbindung auch bei der, bei der Darstellung meines Hydrazons eingehaltenen Temperatur von 130° entsteht, und dass eine Wasserabspaltung demnach hier auch unter diesen Verhältnissen nicht eintritt.

Zu dem gleichen Resultate sind auch Richard Meyer und Erich Saul[4] inzwischen gelangt. Aus den Mittheilungen dieser Forscher geht ferner hervor, dass es ihnen gelungen ist, aus zwei Lactonen, dem Fluoran und dem Diphenylphtalid Verbindungen mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu erhalten. Im letzten Hefte der Berliner Berichte theilt überdies Ephraim[5] mit, dass er einen ähnlichen Vorgang beim Benzalphtalid beobachten konnte.

Beiden Autoren scheint meine Mittheilung entgangen zu sein, durch welche zum ersten Male die Verbindung eines

---

1 Monatshefte für Chemie, XIII, S. 667.

2 Berichte der Deutchen chemischen Gesellschaft, XIX, S. 1706.

3 Ebenda, XX, S. 401.

4 Ebenda, XXVI, S. 1271.

5 Ebenda, XXVI, S. 1376.

Digitized by Google

heissen soll, das andere, welches auch in der Zusammensetzung vom Chinin abweicht, Nichin.

Die Verwandlung der Additionsverbindung vom Chinin und Jodwasserstoff in jodfreie Basen erfolgt beim anhaltenden Kochen mit Wasser mit oder ohne Zusatz von Alkalien, beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, beim Umsatz mit verschiedenen Silbersalzen, so mit dem Nitrat, Sulfat und Benzoat.

Ob die Zersetzung in der einen oder der anderen Weise geführt wird, hat auf die Art der Umwandlungsproducte keinen bemerklichen Einfluss, wohl aber auf ihr Mengenverhältniss. So gibt alkoholische Kalilauge annähernd gleiche Mengen der drei Basen, es entsteht auffallend viel mehr Nichin, wenn man mit Silbersalz zerlegt. Von Nichin wird so wenig gebildet, dass dessen Abscheidung nicht gelang, wenn man die Additionsverbindung mit Wasser kocht, dafür lässt es sich isoliren, wenn das Nitrat der Base $C_{20}H_{25}JN_2O_2$ mit verdünntem Weingeist anhaltend erwärmt wird.

Pseudochinin ist, wie erwähnt, mit dem Chinin isomer, das Nichin hat eine äusserst merkwürdige Zusammensetzung. Trotz allen Versuchen, zu anderen Analysenresultaten zu kommen, stimmen alle erhaltenen Zahlen nur auf die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, das ist Chinin weniger einem C.

Die einfachste Erklärung bot die Annahme, das bei diesen Versuchen verwendete Chinin sei nicht rein, sondern enthielte eine Beimischung, aus der das Nichin entsteht, doch musste sie fallen gelassen werden, denn nicht nur alle käuflichen Chininsorten, sondern auch durch 4—5maliges Umkrystallisiren gereinigtes Bisulfat lieferten in annähernd gleicher Ausbeute Nichin und auch das bei dem Process regenerirte Chinin ging in dem gleichen Verhältniss in jenes über. Es wurde noch festgestellt, dass das sogenannte Hydrochinin, dem die Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O_2$ zugeschrieben wird, dem aber vielleicht auch die Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ zukommen könnte und das im Handelschinin nie fehlen soll, ebenso behandelt wie Chinin, nichts vom Nichin liefert, dieses also auch nicht aus dem Hydrochinin stammen kann.

In Folge dieser Versuche musste der Abspaltung von einem Kohlenstoffatom aus Chinin direct nachgeforscht werden.

Digitized by Google

Es zeigte sich, dass eine solche schon bei der Einwirkung von Jodwasserstoff nicht gesucht werden kann, denn das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Additionsproduct gab ebensoviel Nichin, als die in der Mutterlauge verbliebene Menge. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff wird keine Kohle, kein Jod abgeschieden, wie besondere Versuche zeigten, nicht die Spur eines Gases gebildet, es ist kein Methylenjodid, kein Jodoform nachzuweisen, die kleine Menge von Jodmethyl, die beim Durchblasen von Wasserdampf übergeht, entsteht zweifellos durch die secundäre Bildung der kalilaugelöslichen Verbindungen, also durch Austausch von Methyl und Wasserstoff.

Die Abspaltung von C kann also nur bei den Reactionen eintreten, welchen das fertige Additionsproduct unterworfen wird.

In der That gelang es nachzuweisen, dass bei einigen diesen, so beim Kochen des Additionsproductes mit Wasser und nach Zerlegung desselben mit Silbersulfat, mit Wasserdämpfen ein neutral reagirender Körper ins Destillat überging, der Silberlösung energisch reducirte. Er entstand bloss in sehr kleiner Menge und eine genauere Untersuchung war desshalb unmöglich. Wenn man nun in Betracht zieht, dass das Chinin bei Oxydation mit Kaliumpermanganat gleichfalls 1 C-Atom, und zwar in Form von Ameisensäure glatt abspaltet, dass, wie ich neuerdings feststellen konnte, bei der Oxydation des Chinins mit Chromsäure von flüchtigen Säuren nur Ameisensäure entsteht, neben dieser aber dem auftretenden Geruche nach auch Aldehyd, der nur Formaldehyd sein kann, so wird die Möglichkeit der Bildung von Formaldehyd aus Chinin auch bei anderen, z. B. hydrolitischen Processen nicht gar so absonderlich. Und unter der allerdings ganz hypothetischen Annahme, im Chinin reagire eine CH_2-Gruppe unter Aufnahme von 2 Moleküle H_2O derart, dass Formaldehyd $CH_2(OH)_2$ entsteht, und 2 H dem Reste sich zufügen, ist der Übergang von $C_{20}H_{24}N_2O_2$ in $C_{19}H_{24}N_2O_2$ zu mindestens in eine Formel gebracht. Eine stricte Entscheidung über diesen Punkt wird selbstverständlich nur durch eine genauere Untersuchung des Nichins zu erbringen sein.

Was das Verhältniss der drei aus dem Chininadditionsproduct erhaltenen Basen, Chinin, Pseudochinin und Nichin

Digitized by Google

anbelangt, so gelang es festzustellen, dass die Verschiedenheit der zwei ersteren nicht bedeutend sein kann, da Pseudochinin mit Jodwasserstoffsäure ein Additionsproduct gibt, das jenem des Chinins täuschend ähnlich ist und mit alkoholischer Kalilauge erwärmt ebenso wie das des Chinins in Nichin, Pseudochinin und Chinin übergeht, so dass die letzteren zwei Basen gegenseitig in einander übergeführt werden können. Nichin gibt ein Jodwasserstoffadditionsproduct, das ganz andere Eigenschaften besitzt, und das mit Alkalien zerlegt, zum weitaus grössten Theil in Nichin, zum kleineren Theil in eine neue Base, das Isonichin, übergeht, dessen Analysen gleichfalls zur Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ stimmen.

Nach diesem Verhalten steht das Nichin dem Chinin chemisch ferner, wie das Pseudochinin. Dafür spricht auch das Verhalten gegen Oxydationsmittel, denn unter ganz gleichen Bedingungen mit Chromsäure oxydirt, liefert Chinin am meisten, Nichin am wenigsten von Chininsäure, daneben entsteht aus Chinin fast nur Ameisensäure, aus Nichin fast nur Essigsäure, aus Pseudochinin ein Gemisch beider Fettsäuren.

Zersetzung des Chinintrihydrojodides mit Kalilauge.

Von den verschiedenen Methoden, aus dem Chininjodwasserstoffadditionsproduct Jodwasserstoff wieder abzuspalten, will ich bloss die im Titel genannte Zersetzung näher besprechen, da sie am häufigsten vorgenommen worden ist und die zwei durch Umwandlung entstehenden Basen in nicht wesentlich verschiedenen Mengen liefert.

Die nach der Behandlung von Chinin mit Jodwasserstoffsäure ausgefallenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und sodann mit dem siebenfachen Gewicht Alkohol und sieben Theilen Wasser übergossen, welches die 1·5-fache Menge Ätzkali enthält.

Beim Umschütteln tritt vollständige Lösung ein und nach etwas mehr als einstündigem Kochen ist die Base völlig jodfrei. Um dies nachweisen zu können, genügt die Fällung einer Probe mit Wasser nicht, da der harzige Niederschlag Jodkalium mitreisst, sondern man muss die Ausscheidung in Schwefelsäure lösen und nochmals mit Ammoniak ausfällen.

Digitized by Google

Wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt und in einer Metallschale dann über freiem Feuer bis auf etwas weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volums verdampft, so scheidet sich die Base so gut wie vollständig als nach dem Erkalten erstarrendes Öl ab; dieses wird durch wiederholtes Umschmelzen unter Wasser von anhängendem Jodkalium befreit. Dies darf nicht unterlassen werden, da bei den späteren Operationen die aus Jodkalium sonst frei werdende Jodwasserstoffsäure stören würde. Beim Kochen macht sich ein eigenthümlicher Geruch kund, den unter gleichen Umständen das Nichin auch zeigt.

Das in der Kälte spröde und krystallinische Harz wird in der siebenfachen Menge Alkohol (95%) heiss gelöst und etwa $^3/_4$ seines Gewichtes Oxalsäure eingetragen. In der Regel noch ehe diese beim Schütteln ganz in Lösung gegangen ist, beginnt die Abscheidung eines weissen Krystallpulvers, die nach dem Erkalten auch vollendet ist. Dieses wird abgesaugt und mit Alkohol, in welchem es so gut wie unlöslich ist, von der gefärbten Mutterlauge befreit. Es ist im Wesentlichen das saure Oxalat des Nichins. Das aus 200 Theilen Chinin entstehende Jodwasserstoffadditionsproduct gibt 60—70 Theile des Salzes.

Die alkoholischen Mutterlaugen werden auf etwa die Hälfte abdestillirt und dann sich selbst überlassen. Ohne Anregung tritt die Krystallisation sehr träge ein, rasch aber, wenn etwas vom Oxalat des Pseudochinins eingeworfen wird. Dieses ist leicht zu beschaffen, wenn eine kleine Probe der alkoholischen Oxalatlösung in einem kleinen Becherglase oder offenen Kolben freiwillig verdunstet, wobei sich zarte, weisse Prismen abscheiden. Werden diese zur Hauptmenge gebracht, so ist die Krystallisation nach etwa 24 Stunden beendigt, wenn man in einen kalten Raum stellt und häufig schüttelt. Die Abscheidung kann ohne merklichen Verlust durch Absaugen und Waschen mit eiskaltem, absolutem Alkohol von der dunkelbraunen Mutterlauge vollständig befreit werden. Sie ist ein saures Oxalat des Pseudochinins und erhält man von demselben meist die Hälfte bis zwei Drittel vom Gewicht des Nichinoxalates.

Die Mutterlaugen vom Pseudochininoxalat werden auf die freie Base verarbeitet, diese in neutrales Sulfat verwandelt und

Digitized by Google

in nicht zu concentrirter Lösung unter Zusatz von Alkohol mit krystallisirtem Chininsulfat angeregt, worauf in der Regel schon nach wenig Stunden reichliche Krystallabscheidung eintritt. Diese ist im Wesentlichen Chininsulfat, das aber mit anderen Salzen verunreinigt ist, was insbesondere sich darin kundgibt, dass die beim Umkrystallisiren entstehenden Mutterlaugen eingeengt, nicht oder äusserst schwer krystallisiren.

Dass Chinin vorliegt, ist durch die Analyse des Sulfates, Schmelzpunkt der freien Base und des Chlorhydrates nachgewiesen worden.

Die Mutterlauge des Chininsulfates gibt, wenn man mit ihr die früher beschriebenen Operationen wiederholt, in den meisten Fällen eine neue Krystallisation von Nichinoxalat, Pseudochininoxalat u. s. f.

Nichin.

Das aus heissem Alkohol ausfallende Nichinoxalat ist mit kleinen Mengen von Chinin- und Pseudochininsalz verunreinigt, von welchen es durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreit wird. Noch sicherer bewirkt man diese Trennung dadurch, dass man das Oxalat fein zerrieben mit überschüssiger Kalilauge anrührt, die vollständige Zerlegung durch Erwärmen beschleunigt, die in leicht erstarrenden, harzigen Klumpen abgeschiedene Base nach dem Zerreiben und Waschen mit Wasser in überschüssiger Salzsäure löst und bis zur beginnenden Krystallisation dampft.

Der abgesaugte und mit absolutem Alkohol gewaschene Krystallbrei ist vollständig reines, saures Nichinchlorhydrat, während die Beimengungen in die Mutterlauge übergehen, aus der durch mehrmaliges Eindampfen weitere Mengen des Nichinsalzes gewonnen werden. Die letzten dicken Laugen krystallisiren nicht mehr und enthalten dann hauptsächlich Salze des Chinins und Pseudochinins.

Das freie Nichin fällt auf Zusatz von Alkalien zu der Lösung ganz reiner Salze schneeweiss als rasch krystallinisch erstarrendes Harz aus, beim Erkalten heisser Lösungen in langen, weichen Nadeln, färbt sich aber am Lichte allmälig gelb. Es ist in den gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln

Digitized by Google

ziemlich leicht, doch merklich schwieriger löslich wie Chinin. Auch in kochendem Wasser ist es nicht unbeträchtlich löslich, so dass man es aus Wasser umkrystallisiren kann. Natronlauge scheidet aus wässeriger Lösung die Base wieder ab. Mit Chlor und Ammoniak gibt es die Chininreaction; es fluorescirt in verdünnter Lösung bei Anwesenheit freier Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure schön blau, fast nicht in salzsaurer Lösung Die aus Wasser oder verdünntem Alkohol anschiessenden Nadeln enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die schon nach halbtägigem Stehen im Vacuum, sehr schnell beim Erwärmen unter 100° entweichen. Bei erhöhter Temperatur tritt Zusammenbacken, Wiedererhärten und meist leichte Gelbfärbung ein.

Im Capillarrohr schmilzt die Krystallwasserverbindung unter vorhergehendem Sintern und Schäumen unscharf um 102°, die wasserfreie Base bei 146°.

0·5 *g* in 50 *cm*³ 98% Alkohol gelöst, zeigten eine Dichte von 0·7928 *g* und drehten im 2 *dm*-Rohr um 2·5804° nach links, $(\alpha)\ D = -129·021°$.

Vor der Elementaranalyse ist die Substanz entweder im Vacuum oder unter häufigem Verreiben bei 80—100° bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. Analyse 3) und 4) im Bajonnettrohr mit Bleichromat, die anderen nach Fleisser—Lippmann.

1) 0·1735 *g* gaben 0·4631 *g* CO_2 und 0·1246 *g* H_2O.
2) 0·1314 » 0·3488 » » 0·0887 »
3) 0·2212 » 0·5945 » » 0·1652 »
4) 0·2859 » 0·7667 » » 0·2036 »
5) 0·2203 » 0·5870 » » 0·1461 »
6) 0·1498 » 0·4030 » » 0·1034 »
7) 0·1584 » 0·4180 » » 0·1073 »

	Gefunden						
	1	2	3	4	5	6	7
C	72·79	72·39	73 29	73·13	72·63	73·37	72·34
H	7·96	7·50	8·29	7·91	7·36	7·67	7·46

	Berechnet für			Mittel der Analyse
	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	$C_{19}H_{22}N_2O_2$	$C_{19}H_{24}N_2O_2$	
C	74·07	73 55	73·04	72·85
H	7·40	7·09	7·69	7·73

Digitized by Google

Die gefundenen Zahlen stimmen zur Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, ebenso gut indess auch für $C_{20}H_{24}N_2O_2 + \frac{1}{2}$ aq.

Trockenbestimmungen bei 130° zeigten, dass bei andauerndem Erhitzen schon viel früher tiefgreifende Zersetzung eintritt, bevor der Gewichtsverlust so gross (2·7%) geworden ist, als ihn die letztangeführte Formel bedingt. Überdies haben die Analysen von Nichinsalzen gleichfalls nur zur Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ stimmende Ergebnisse geliefert.

Neutrales Sulfat. Wird die verdünnt alkoholische Lösung der Base mit Schwefelsäure neutralisirt, fallen nach dem Erkalten je nach Umständen feine, weisse Prismen, nicht unähnlich reinem Chininsulfat, oder durchsichtige, schiefe Tafeln aus. Letztere sind etwas leichter löslich und unbeständiger, da sie beim Umkrystallisiren, beim längeren Stehen in der Mutterlauge, manchmal schon beim Reiben mit dem Glasstab, in die Prismen übergehen, während der umgekehrte Process nie eingetreten ist. Auch die Prismen sind in Wasser und verdünntem Weingeist leichter löslich wie Chininsulfat.

Die meisten Krystallisationen, die direct ausfielen, und alle die durch Umkrystallisiren mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure erhalten wurden, enthielten weniger Schwefelsäure als das Neutralsalz erfordert (gefunden in Trockensubstanz 10 bis 12%), insbesondere die Blättchen. Ein einziges Mal, bei einer direct nach dem Neutralisiren ausgefallenen Fraction (Nadeln) stimmten die Analysendaten für das Neutralsalz, und zwar der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 10H_2O$.

0·2657 *g* verloren 0·0506 *g* und gaben 0·0686 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	19·04	20·04
H_2SO_4	10·79	10·91

Alle Krystallisationen verwitterten leicht an der Luft und verloren das Krystallwasser vollständig bei 12stündigem Stehen im Vacuumexsiccator.

Das saure Sulfat ist dafür leicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wenn man die Base mit oder ohne

Digitized by Google

Zusatz von Alkohol in der 1 Molekül entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure löst; es krystallisirt bei langsamer Bildung in prächtigen, wasserklaren, dicken Säulen von guter Ausbildung bei rascher Abscheidung in feinen, weissen Nadeln. In Wasser ist es ziemlich leicht, in verdünntem Weingeist mässig, in absolutem gar nicht löslich, was seine Abscheidung und Trennung von der gefärbten Mutterlauge sehr erleichtert. Man kann das saure Sulfat direct aus dem durch Einwirkung von Silberbenzoat auf das Jodwasserstoffadditionsproduct des Chinins entstehenden Basengemisch erhalten, wenn man dessen ätherische Lösung mit etwas Schwefelsäure schüttelt und die ölige Abscheidung mit Alkohol überschichtet. Analysen 1) und 2) sind mit derart erhaltener Substanz ausgeführt, und sie waren es, die zuerst aufmerksam machten, dass in dem Basengemisch nicht bloss Isomere des Chinins vorliegen.

Das Salz enthält Krystallwasser, das beim Trocknen auf 100° leicht entweicht und löst sich in Wasser ganz ungefärbt.

1) 0·2054 *g* bei 103° getrocknet gaben 0·1139 *g* $BaSO_4$
2) 0·2190 » 103 » » 0·1232 »
3) 0·2164 » 103 » » 0·1188 »
4) 0·1860 » 103 » » 0·3772 CO_2 und 0·1047 *g* H_2O.

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2SO_4$
	1	2	3	4	
C	—	—	—	55·20	55·60
H	—	—	—	6·25	6·30
H_2SO_4	24·30	23·68	23·84	—	23·90

Auch die krystallwasserhältige Substanz wurde vollständig analysirt.

1) 0·2373 *g* verloren bei 103° getrocknet 0·0319 *g* H_2O
2) 0·2543 » » 103 » 0·0353 »
3) 0·2516 » » 103 » 0·0352 »
4) 0·2802 » » 103 » 0·0380 »
5) 0·3522 gaben 0·1734 *g* $BaSO_4$
6) 0 2738 » 0·4823 CO_2 und 0·1760 *g* H_2O

Digitized by Google

	Gefunden					
	1	2	3	4	5	6
C	—	—	—	—	—	48·04
H	—	—	—	—	—	7·14
H_2SO_4	—	—	—	—	20·69	—
$3^1/_2H_2O$	13·44	13·92	13·99	13·56	—	—

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2SO_4+3^1/_2$ aq
C	48·20
H	6·97
H_2SO_4	20·71
$3^1/_2H_2O$	13·32

Wird das saure Sulfat mehrere Stunden zwischen 125° bis 130° getrocknet, so schmilzt es nicht und färbt es sich auch nur schwach braun. Die wässerige Lösung der bräunlichen Masse heiss mit NH_3 übersättigt, scheidet direct ein Harz, beim Erkalten aber keine Krystalle ab und die Lösung der harzigen Fällung in Salzsäure dunstet amorph ein, so dass eine der Bildung von Chinicin analoge Umlagerung in ein Nichicin anzunehmen ist.

Saures salzsaures Salz. Dieses fällt bei rascher Abscheidung als Krystallmehl, sonst in etwas verzerrten, spitzen Prismen aus, ist im Wasser in der Wärme sehr leicht, in der Kälte mässig, schwieriger in concentrirter Salzsäure und starkem Weingeist löslich. Bei erhöhter Temperatur ist es auffallend beständig, es bräunt sich erst über 200° und schmilzt meist bei 234°, nach sehr sorgfältiger Reinigung etwas höher. Der höchste Schmelzpunkt lag bei 236—237°. Das Salz ist krystallwasserfrei, ganz ungefärbt, seine wässerigen Lösungen haben aber stets einen leichten Gelbstich und fluoresciren so gut wie nicht.

Das Präparat der Analyse 3) und 5) war aus dem Chlorhydrat durch Verwandlung in das Sulfat und Rückwandlung gereinigt.

Digitized by Google

1) 0·2089 *g* gaben 0·1543 *g* AgCl
2) 0·2132 » 0·1581 »
3) 0·3051 » 0·2254 »
4) 0·1538 » 0·3320 CO_2 und 0·0943 *g* H_2O
5) 0·1632 » 0·3507 » » 0·0948 »

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
HCl	18·70	18·87	18 79	—	—
C	—	—	—	58·87	58·61
H	—	—	—	6·81	6·45

	Berechnet für	
	$C_{19}H_{24}N_2O_2.(HCl)_2$	$C_{20}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$
HCl	18·94	18·35
C	59·25	60·45
H	6·75	6·55

Saures jodwasserstoffsaures Salz. Es ist gleichfalls wasserfrei und fällt aus der Lösung des sauren Chlorhydrates auf Zusatz von Jodkalium als momentan erstarrendes Öl, das aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas farbloser Jodwasserstoffsäure krystallisirt, schöne reingelbe Prismen bildet, die in kaltem Wasser schwerlöslich, spröde und zu grossen Gruppen verwachsen sind. Sie schmelzen bei 221° bis 222°.

0·3705*g* bei 100° getrocknet gaben 0·3073*g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$
J	44·77	44·68

Das ohne Jodwasserstoffzusatz umkrystallisirte Salz ist etwas jodärmer.

Das saure Oxalat, welches bei der Abscheidung des Nichins dient, löst sich in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer, in Wasser ist es in der Hitze mässig leicht, in der Kälte ziemlich schwierig löslich, ähnlich in verdünntem Alkohol. Beim Erkalten heisser Lösung tritt gerne Überkaltung ein, bei langsamem Krystallisiren bilden sich drusige Aggregate von

Digitized by Google

mikroskopischen Nadeln, seltener einzelne besser ausgebildete, feine Prismen. Auch dieses Salz ist wasserfrei und schmilzt bei 194°.

1) 0·1797 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3692 *g* CO_2 und 0·0968 *g* H_2O.
2) 0·1571 » 100 » » 0·3248 » » 0·0793 »
3) 0·2885 » 100 » » 15·3 *cm*³ N bei 20° und 733 *mm*.

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2(H_2CO_4)_2$
	1	2	3	
C	56·22	56·38	—	56·09
H	6·00	5·62	—	5·67
N	—	—	5·84	5 69

Das Golddoppelsalz fällt als Öl aus, das nicht krystallisirt.

Das Chloroplatinat schlägt sich in gelben Flocken nieder, die in Wasser schwierig, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind und aus alkoholischer, wie salzsaurer Lösung beim Verdunsten amorph hinterbleiben.

0·1688 *g* bei 100° gaben 0·1963 *g* CO_2, 0·0616 *g* H_2O und 0·0452 *g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_6$
C	31·71	31·57
H	3·98	3·60
Pt	26·77	27·00

Der Trockenverlust betrug 7·65%, 3 Moleküle Wasser erfordern 6·93.

Beim Erwärmen der beschriebenen Fällung mit Alkohol und concentrirter Salzsäure ging bei einem Versuche anfänglich alles in Lösung, worauf sich Krystallkörner abschieden, die in concentrirter Salzsäure und Alkohol zum Unterschiede der ursprünglichen Verbindung sich auch in der Hitze sehr schwierig lösten und dann in Form feiner, mikroskopischer Prismen ausfielen. Das neue Chlorplatinat enthielt 39·17 C, 4·43 H und 18·72 Pt, was ungefähr einem Verhältniss von 3 Pt : 100 C entspricht. Eine nochmalige Darstellung wollte nicht glücken.

Digitized by Google

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Das Nichin reagirt mit Jodwasserstoffsäure ganz so wie das Chinin, indem es 3 Moleküle bindet und bei energischerer Wirkung auch noch Methyl abspaltet.

Die in Alkalien unlösliche Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ entsteht beim Erwärmen der freien Base oder des Chlorhydrates mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7. Es tritt keine Lösung ein, sondern das Gemisch erstarrt zu einem halbfesten Krystallklumpen, der bei fortgesetztem Erhitzen nicht an Consistenz verliert. Um innigere Berührung zu erzielen, wurde noch etwas Jodwasserstoffsäure zugesetzt und öfters mit dem Glasstabe umgerührt. Das Erhitzen im Wasserbade dauerte $2^1/_2$ Stunden. Die nach dem Erkalten zerriebene Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen; sie entspricht der theoretischen Ausbeute. Aus der heissen Lösung in 50% Alkohol fallen beim Erkalten kurze Fäden aus, die beim Stehen dick werden und in unregelmässigen Gruppen verwachsen. Bei 227° tritt unter Aufschäumen Schmelzen ein. Die Substanz ist von der analogen Chininverbindung schon im Äusseren verschieden, wie diese aber wasserfrei.

1) 0·3134*g* gaben 0·3083*g* AgJ.
2) 0·3229 » 0·3264 » und 0·0015*g* Ag.
3) 0·1565 » 0·1889 CO_2 » 0·0610 H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2.(HJ)_3$
	1	2	3	
J	54·22	55·16	—	54·70
C	—	—	32·91	32·78
H	—	—	4·33	3·88

Das Salz mit Alkohol übergossen und mit etwas mehr als 2 Molekülen alkoholischem NH_3 vermischt, löst sich ganz ungefärbt auf und nach Zusatz von etwa 4 Raumtheilen Wasser fallen nach einiger Zeit erstarrende Tröpfchen aus, während aus der überstehenden Lösung sehr voluminöse Nadeln auskrystallisiren. Die Krystalle sintern im Capillarrohr bei etwa

Digitized by Google

60°, erstarren wieder und schmelzen ein zweitesmal unscharf zwischen 165—170°.

0·1726*g* im Vacuum getrocknet gaben 0·0966*g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J.....	30·23%	28·88

Die methylärmere kalilösliche Verbindung $C_{18}H_{22}N_2O_2 \cdot (HJ)_3$ entsteht nach anhaltendem Erwärmen mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·90. Da es in Jodwasserstoffsäure fast unlöslich ist, bedarf es mehr denn 24-stündiges Erhitzen im Wasserbade, bis eine Probe in Kalilauge sich vollständig löst. Die Reinigung geschah wie bei der kaliunlöslichen Substanz. So entstanden gelbe, feine Nadeln, die in absolutem Alkohol schwer, leicht in verdünntem sich lösen und bei 219—220° schmelzen. Mit alkoholischem NH_3 zerlegt, scheiden sich auf Wasserzusatz weisse, voluminöse Flocken ab, die jodhältig und in Kalilauge leicht löslich sind.

Die Entstehung der Verbindung $C_{18}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$ ist unschwer durch Ersatz von CH_3 durch H zu deuten, sie macht es zweifellos, dass im Nichin der Methoxychinolinkern intact ist und dass die eigenthümliche Abspaltung von 1 Kohlenstoffatom in der »zweiten Chininhälfte« eingetreten sein muss.

Wird die in Kalilauge unlösliche Jodwasserstoffadditionsverbindung mit verdünnt alkoholischer Kalilauge unter denselben Bedingungen, wie anfangs beschrieben steht, zersetzt, so erhält man auf Zusatz von Oxalsäure den grössten Theil des zur Reaction verwendeten Nichins (gut zwei Drittel) als saures Oxalat wieder. Die alkoholische Mutterlauge gibt nach Verjagen des Alkohols, mit Natronlauge alkalisch gemacht, an Äther eine Base ab, die beim Verdunsten in ziemlich schwerlöslichen Krystallen zurückbleibt und trocken mit wenig Äther behandelt, von etwas Harz und Farbstoff befreit wird.

Die ätherunlösliche Base ist in Alkohol merklich schwerer löslich wie Nichin, krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in Benzoesäure täuschend ähnlichen Schuppen und schmilzt bei 208—209°. Sie ist gleichfalls krystallwasserfrei.

Digitized by Google

0·1800*g* gaben 0·4843*g* CO_2 und 0·1226*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2$
C	73·37	73·07
H	7·56	7·69

Zum Unterschied vom Nichin sei diese isomere Base Isonichin genannt. Sie reagirt in verdünnt alkoholischer Lösung deutlich alkalisch, fluorescirt, in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst, intensiv blau und gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine intensiv grüne Fällung oder Färbung.

Das Isonichinchloroplatinat fällt aus der heissen salzsauren Lösung der Base in kleinen, orangerothen Körnern, die unter dem Mikroskope als Aggregate kleiner abgestumpfter Prismen erscheinen. Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge entstehen ebensolche, doch meist verzerrt, in ziemlicher Grösse.

0·2510*g* lufttrockene Substanz gaben 0·2883*g* CO_2, 0·0893*g* H_2O und 0·0680*g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2PtCl_6$
C	31·32	31·57
H	3·95	3·60
Pt	27·09	27·00

Einwirkung von Jodäthyl.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Nichinlösung mit etwa 3 Molekülen Äthyljodid im Wasserbade tritt sofort Braunfärbung ein. Wird nach etwa einhalbstündiger Einwirkung verdunstet, so hinterbleibt ein Syrup, der sehr langsam krystallisirt. Die durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit Alkohol resultirenden Krystalle sind ein Gemisch der Dijodäthylverbindung und eines Perjodides, letzteres wird durch Natriumbisulfit leicht zerlegt und erhält man dann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist die erstere leicht rein in Form schön gelber, kurz säulenförmiger Krystalle, während ohne vorhergehende Anwendung von Bisulfit beim Umkrystallisiren schwer zerlegbare Gemische von Säulen und dunkleren Tafeln entstehen.

Digitized by Google

Die Krystalle schmelzen bei 137°, sind ziemlich luftbeständig, färben sich schon aber bei kurzem Erwärmen auf 100° tiefdunkel.

0·2562*g* verloren im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz 0·0138*g* und gaben 0·1782*g* AgJ und 0·0008*g* Ag.

0·3225*g* gaben 0·5003*g* CO_2 und 0·1779*g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2+2aq$	Gefunden
C	41 83	42·30
H	5·15	6·12
J	38·45	37·94
2 aq	5·45	5·38

Dieselbe Verbindung entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus fein geriebenem Nichin mit einem grossen Überschuss von Jodäthyl. Nach etwa sechs Stunden ist das Nichin noch unverändert, nach einigen Tagen aber in grosse, wasserklare Säulen umgewandelt, die sich in gelbe Krystalle umsetzen. Diese haben denselben Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften des Dijodäthylnichins.

Ganz eigenthümlich und anders als Chinin und die übrigen Chinabasen reagirt Nichin mit der molecularen Menge Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur.

Wird seine concentrirte alkoholische Lösung mit der für 1 Molekül berechneten Menge Jodäthyl vermischt, so fallen nach kurzer Zeit reichliche Mengen feinnadeliger Krystalle aus, die zur Entfernung unveränderten Nichins mit einer Mischung von Alkohol und Äther digerirt und ausgewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt als feine, weiche, schneeweisse Nadeln erscheinen, die in Wasser auch in der Hitze sehr schwer löslich sind und bei 153—154° schmelzen. Mit Chloroform, das ziemlich schwierig (Nichin leicht) löst, in verschiedene Fractionen zerlegt, blieb der Schmelzpunkt aller ungeändert. Die Nadeln enthalten Jod, mit Alkalien behandelt scheiden sie Nichin mit all seinen Eigenschaften ab, und sind nichts anderes als basisch jodwasserstoffsaures Nichin. Zur Analyse kamen Präparate gesonderter Darstellungen.

Digitized by Google

1) 0·2586*g* exsiccatortrocken gaben 0·0901*g* AgJ.
2) 0·2508 » » 0·0880 »
3) 0·2635 » » 0·5678 CO_2 und 0·1580*g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2HJ$
	1	2	3	
C	—	—	58 76	60·63
H	—	—	6·66	6·38
J	18·82	18·95	—	16·88

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen kann bei einer so labilen Verbindung wohl nicht überraschen. Zweifellos ist, dass in dem Salz unverändertes Nichin vorhanden und mit Jodwasserstoffsäure verbunden ist, deren Entstehung doch nur einem secundären Vorgange zugeschrieben werden muss. Dass Alkohol und Jodäthyl im Verlauf von 1—2 Stunden die nöthige Menge Jodwasserstoff liefern, ist wohl sehr unwahrscheinlich; diese kann also nur das Nichin geliefert haben, und dieses dann nur, wenn es als secundäre Base zu reagiren vermag. Beim Thallin habe ich seinerzeit ganz ähnliche Verhältnisse beobachtet. Diese zweifellos secundäre Base liefert mit Jodäthyl hauptsächlich basisch jodwasserstoffsaures Salz, in dessen Mutterlaugen unveränderte Base und die tertiäre Base vorhanden sind.

Beim Nichin ist aber der stricte Nachweis eines durch Methylirung entstandenen tertiären Abkömmling nicht gelungen. Die Mutterlauge des basischen Salzes hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, der mit Soda zerlegt eine in Äther ziemlich leicht lösliche Base gibt; es ist aber in keiner Weise gelungen, diese als solche oder in Form einer anderen Verbindung krystallisirt zu erhalten.

Desshalb ist eine bestimmte Entscheidung, ob das Nichin als secundäre Base reagiren könne, nicht erbracht.

Einigermassen wahrscheinlich wird es durch das

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Wird das zweifach salzsaure Nichin in der 15-fachen Menge Wasser gelöst, mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure vermischt und langsam mit einer 25%-igen Lösung

Digitized by Google

Lactons mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt sichergestellt worden ist.

Was die Constitution dieser Verbindungen anbetrifft, so schliesse ich mich gerne der brieflich von Prof. Wislicenus vorgeschlagenen und auch von Richard Meyer und Erich Saul, sowie von Ephraim vertretenen Ansicht an, dass die Condensation wahrscheinlich unter Bildung stickstoffhältiger Ringe stattfindet.

Digitized by Google

Einige Umwandlungen des Chinins

von

Zd. H. Skraup,

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Schubert und ich haben kurz[1] mitgetheilt, dass das Jodwasserstoffadditionsproduct $C_{20}H_{24}N_2O_2(JH)_3$ des Chinins, beziehlich die in ihm enthaltene Base bei allen Reactionen, die einen Austausch des Jods gegen Radicale erzielen sollten, Jodwasserstoff wieder abspaltet. Man erhält derart ein Gemisch von Basen, die im freien Zustande, sowie in Form der meisten Salze sich je nach Umständen in der Krystallisation zu behindern oder in demselben Masse hartnäckig mit einander zu krystallisiren vermögen, so dass ihre Trennung erst nach einigem Suchen gelang. In Folge letzterer Schwierigkeiten sind wiederholt Gemische für neue Substanzen gehalten worden, was den Widerspruch erklärt, der zwischen der früheren Mittheilung[2] und der heutigen, betreffend die Anzahl der Umwandlungsproducte, liegt.[3]

Mit Sicherheit wurden neben regenerirtem Chinin noch zwei von diesem verschiedene Alkaloide isolirt, von denen eines, lediglich ein Umlagerungsproduct, Pseudochinin

---

[1] Monatshefte 1891, 688.

[2] Ebenda.

[3] Um Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass die hier mitgetheilten Beobachtungen bis auf jene, die das Verhalten des Nichins gegen Jodäthyl und salpetrige Säure betreffen, schon vor einem Jahre abgeschlossen waren.

Digitized by Google

von Natriumnitrit unter Kühlung versetzt, so tritt, wenn so viel wie die Hälfte vom ursprünglichen Volum an Nitritlösung zugefügt wurde, milchige Trübung ein, die besonders bei weiterem Zusatz sich noch vermehrt. Die Gefässwände überziehen sich mit gelben Harzklumpen, die bei längerem Stehen in kaltem Wasser lichter werden und in Krystalle übergehen. Aus verdünntem Weingeist können sie leicht umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen Tafeln schmelzen unter heftiger Gasentwicklung constant bei 172°. Sie sind wasserfrei und verlieren im Vacuum fast nichts, bei darauffolgendem Erhitzen auf 130° gar nichts an Gewicht. Mit Alkalien zersetzt scheiden sie eine Base ab, deren Filtrat Salpetersäurereactionen, nicht aber die der salpetrigen Säure gibt, wesshalb ein Nitrat vorliegt.

0·2511*g* gaben 31·4 *cm*³ Stickstoff bei 22° und 731 *mm*.
0·1749 » 0·3603 CO_2 und 0·1006*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2O_2NO.NO_3H$
C	56·15	56·43
H	6·39	5·94
N	13·60	13·86

Die gefundenen Zahlen stimmen gut auf ein Nitrat eines Nitrosonichins. Dieses ist in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem nicht leicht, sehr leicht in Alkohol löslich. Das Umkrystallisiren geschieht am besten derart, dass man in sehr wenig absolutem Alkohol heiss löst und heisses Wasser bis zur eben beginnenden Trübung zusetzt.

Wird die verdünnt alkoholische Lösung des Salzes mit Soda bis zur deutlich alkalischen Reaction vermischt, so scheidet sich ein weiches, gelbliches Harz ab, das unter Wasser nach einiger Zeit erhärtet. Es ist in Alkohol leicht, in Äther ziemlich leicht, in Wasser so gut wie nicht löslich, seine Lösungen reagiren zum Unterschied von denen des Nichins nicht alkalisch.

Mit Alkohol übergossen und vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure verrührt, gibt es das ursprüngliche Nitrat wieder. Mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Phenol gibt es bald eine schöne grüne Färbung, die beim Stehen noch intensiver wird.

Digitized by Google

1) 0·2523*g* gaben 28·2*cm*³ N bei 20°8 und 730·1 *mm*.
2) 0·1945 » 0·4677*g* CO_2 und 0·1356*g* H_2O.
3) 0·1754 » 0·4222 » » 0·1132 »

	Gefunden			Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2O_2NO$
	1	2	3	
N	12·21	—	—	12·31
C	—	65·56	65·65	66·86
H	—	6·97	7·17	6·74

Trotz der Differenz im Kohlenstoff muss der Base die Zusammensetzung eines Nitrosonichins zugeschrieben werden.

Mit concentrirter Salzsäure übergossen, liefert sie ein harziges Chlorhydrat, das beim Erwärmen sich löst. Nach dem Eindampfen krystallisirt aber nicht, wie ich erwartete, das salzsaure Nichin aus, sondern der Rückstand blieb amorph und erst nach oft wiederholtem Lösen und Eindampfen mit concentrirter Salzsäure wurden geringe Mengen von Krystallen erhalten, die aber gewiss nicht das Nichinsalz sind.

In Folge dieses Verlaufes ist die secundäre Natur des Nichins mit vollständiger Sicherheit nicht erwiesen.

Pseudochinin.

Das aus der alkoholischen Mutterlauge des Nichinoxalates auskrystallisirende Oxalat ist zum Unterschiede von diesem in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem merklich und auch in Wasser leichter löslich als das Nichinsalz. Ein systematisches fractionirtes Krystallisiren aus Wasser, Überführen der einzelnen Fractionen in das neutrale Nitrat und Umkrystallisiren dieses aus Alkohol zeigte, dass bis auf geringe Mengen von Verunreinigungen (wesentlich Chinin), welche in die nicht krystallisirenden Mutterlaugen übergehen, im Wesentlichen bloss eine Base vorhanden ist. Doch hat es bis dahin nicht an Irrfahrten gefehlt. Es wurden nämlich drei wesentlich verschiedene Nitrate isolirt, von denen eines constant bei 175° bis 177° schmolz und in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich war, zwei andere, die leichter löslich waren, von denen eines bei 220° sich verflüssigte und Krystallwasser enthielt,

Digitized by Google

das andere den Schmelzpunkt 212—214° besass und wasserfrei war.

Allmälig aber stellte sich heraus, dass in diesen drei Nitraten ein und dieselbe Base gebunden ist, dass das Nitrat vom Schmelzpunkt 220° das reine, neutrale ist, jenes vom Schmelzpunkt 175° ein basisches Salz, das leicht in das neutrale übergeführt werden kann und das wasserfreie vom Schmelzpunkt 212° durch Umkrystallisiren aus Wasser in das bei 220° schmelzende Salz übergeht. Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung der aus den drei Fractionen freigemachten Basen, ebenso die ihres salzsauren Salzes sind so gut wie gleich.

Pseudochinin. Die Base wird aus ihren Salzen in hübsch ausgebildeten Prismen gefällt, wenn die mit etwa dem Drittel Volumen Alkohol vermischte wässerige Lösung nahezu kochend mit Ammoniak vermischt wird. In der Regel tritt sofort Krystallisation ein, selten Abscheidung von Öl, das nach kurzem Kochen und noch rascher in Krystalle übergeht, wenn man eine Spur krystallisirte Base einwirft, die durch Fällen kalter Lösung leicht zu erhalten ist.

Der Schmelzpunkt liegt glatt bei 190—191°, Zersetzung tritt beim Schmelzen nicht ein.

Die Base ist in Wasser fast nicht, in verdünntem Weingeist schwierig, leicht in absolutem löslich; wässeriger Äther nimmt so wenig auf, dass bei Ausführung der gewöhnlichen Chininprobe die Hauptmenge als Krystallpulver auskrystallisirt; wasserfreier Äther löst noch schwieriger. Sie fluorescirt wie Chinin, wenn sie in Salpetersäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure gelöst ist, nicht in Salzsäure und gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die Chininreaction.

100 Theile Alkohol vom spec. Gew. $\frac{22}{4} = 0{\cdot}9461$ lösten in drei Versuchen, die mit den Basen aus den drei erwähnten Nitratfractionen stammten, bei 22° C. 0·363, 0·375, beziehungsweise 0·388 Theile.

Die Base ist linksdrehend; je 0·5 *g* der drei Fractionen in 50 cm^3 Alkohol von 98 Vol. Proc. (spec. Gew. $\frac{20}{4} = 0{\cdot}7942$)

Digitized by Google

gaben im 2 *dm*-Rohr mit dem Apparat von Lippich eine Drehung von

3·8289°,
3·8429
3·8529

Die erste Zahl dürfte die zuverlässigste sein, weil die Base aus dem schwerlöslichsten und desshalb reinsten Oxalat, beziehungsweise Nitrat stammt.

Aus ihr berechnet sich $[\alpha]_D = -164°44$.

Die aus verdünntem Weingeist krystallisirte Base ist wasserfrei.

1) 0·1772 *g* gaben 0·4789 *g* CO_2 und 0·1128 *g* H_2O.
2) 0·1629 » 0·4397 » » 0·1056 »

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden	
	I	II
74·07	73·70	73·61
7·40	7·08	7·20

Die Base 1 ist aus dem neutralen Nitrat, die 2 aus dem basischen Nitrat dargestellt.

Neutrales Nitrat. Dasselbe wurde in der Regel krystallwasserhältig, wie erwähnt zufällig aber auch wasserfrei erhalten. Aus Alkohol krystallisirt ersteres in vereinzelten, ziemlich grossen, doch etwas verzerrten, kurzen Prismen, aus wenig heissem Wasser fällt es als rasch erstarrendes Öl, aus verdünnterer wässeriger Lösung in der Regel sofort in unregelmässigen, verzerrten, kurzen, seltener in langen Prismen. Kaltes Wasser löst wenig, heisses reichlich, Alkohol um so besser, je concentrirter er ist. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 220° unter stürmischer Gasentwicklung und Braunfärbung, die krystallwasserhältige sintert unter Wasserverlust um 130°, wird dann schaumig fest, um dann bei 220° wieder zu schmelzen.

Das krystallwasserfreie unterschied sich von dem wasserhältigen durch den etwas niedrigern Schmelzpunkt und dadurch, dass es aus Alkohol in Prismen von tadelloser Form anschoss. Vermuthlich enthielt es etwas Chinin, denn auch die aus ihm freigemachte Base schmolz niedriger wie sonst (187°

Digitized by Google

bis 189°), erhöhte aber den Schmelzpunkt nach Umkrystallisiren des Nitrates aus Wasser oder nach Überführung in das Chlorhydrat.

Wasserfreies Salz.

0·1992*g* gaben 0·4538*g* CO_2 und 0·1194*g* H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2.HNO_3$	Gefunden
C	62·01	62·12
H	6·46	6·65

Wasserhältiges.

1) 0·1365*g* Trockensubstanz gaen 0·3140*g* CO_2 und 0·0835*g* H_2O.
2) 0·1754 » » 0·4015 » » 0·1015 »
3) 0·2264 » » 22 *cm*³ N bei 16° und 746 *mm*.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HNO_3$	Gefunden		
		1	2	3
C	62·02	62·74	62·43	—
H	6·46	6·79	6·43	—
N	10·85	—	—	11·11

1) 0·1834*g* verloren im Vacuum und schliesslich bei 125° getrocknet 0·0080*g*.
2) 0·1434*g* verloren bei 100° getrocknet 0·0060*g*.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HNO_3 + aq$	Gefunden	
		1	2
$1H_2O$	4·44	4·25	4·81

Basisches Nitrat. Die oben schon erwähnte Verbindung bildet lange, weisse Nadeln und ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol selbst in der Hitze sehr schwer löslich; sie schmilzt auch nach öfterem Umkrystallisiren bei 175—177°. Sie enthält Krystallwasser, das schon im Vacuum leicht entweicht.

0·1512*g* Trockensubstanz gaben 0·3692*g* CO_2 und 0·0925*g* H_2O.

	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HNO_3$	Gefunden
C	66·59	67·51
H	6·79	6·89

Digitized by Google

0·1628*g* verloren bei 100° getrocknet 0·0116*g* H_2O.

	Berechnet für $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2HNO_3+3H_2O$	Gefunden
	7·06	7·12

Mehrere Versuche, diese Verbindung aus dem neutralen Nitrat durch Zufügung freier Base oder partielles Abstumpfen der Säure zu gewinnen, blieben resultatlos.

Neutrales Chlorhydrat. Wird die Base mit verdünntem Alkohol zu einem Brei gerührt und Salzsäure bis zum Verschwinden der Reaction zugeführt, so tritt vorübergehend Lösung und dann Erstarren zu einem dicken Brei feiner Nadeln ein. Aus Wasser, das in der Kälte ziemlich schwierig löst, krystallisiren sie in langen, spröden Prismen.

Sie schmelzen bei 256—257° unter geringer Zersetzung und enthalten Krystallwasser, das sie schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht verlieren. Die früher erwähnten Nitratfractionen haben sämmtlich dieselbe Salzsäureverbindung gegeben, wie Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung zeigen.

1) 0·1938*g* bei 100° getrocknet gaben 0·0740*g* AgCl.
2) 0·2131*g* verloren bei 100° 0·0138*g* $H_2O = 6·48\%$ und gaben 0·0746*g* AgCl und 0·0010*g* Ag.
3) 0·2791*g* verloren bei 100° 0·0192*g* $H_2O = 6·90\%$ und gaben 0·1033*g* AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$	Gefunden 1	2	3
Cl.....	9·84%	9·78%	9·72	9·82

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl+1\frac{1}{2}$ aq	Gefunden 2	3
$1^1/_2 H_2O$.....	6·97	6·48	6·90%

Saures Chlorhydrat. Das neutrale Salz löst sich in überschüssiger Salzsäure leicht, die Lösung trocknet glasig ein,

Digitized by Google

dann auch, wenn der Rückstand nach Wiederaufnahmen in Wasser langsam eindunstet.

Das Sulfat, dargestellt durch Verreiben von überschüssiger Base mit verdünnter Schwefelsäure, krystallisirte unter allen Umständen ebensowenig.

Das Chloroplatinat fällt aus heisser Lösung in schimmernden Blättchen, die in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten.

0·2634*g* gaben 0·3152*g* CO_2, 0·0936*g* H_2O und 0·0701*g* Pt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}N_{24}N_2O_2H_2PtCl_6$
C	32·64	32·69
H	3·94	3·54
Pt	26·65	26·58

Jodwasserstoffadditionsproduct des Pseudochinins.

Wird die Base mit der fünffachen Menge jodfreier Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·7) übergossen und erwärmt, so löst sie sich leicht auf. Es tritt aber während dem Erwärmen keine oder nur spärliche Krystallisation ein und nach dem Erkalten erst fällt ein dickes Öl aus. Wird von diesem die obenstehende Jodwasserstoffsäure abgegossen und Alkohol zugeführt, geht das Öl unter Abscheidung von Krystallen in Lösung. Letztere haben denselben Schmelzpunkt (234—234°), dieselben Formen und dieselbe Löslichkeit wie das Chininderivat und auch dieselbe Zusammensetzung und spalten, mit Ammoniak zerlegt, eine jodhältige, in Ätzkali unlösliche Base ab.

0·2265*g* gaben 0·2229*g* AgJ.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$	Gefunden
J	53·7	53·17%

Auch das Verhalten gegen alkoholisches Ätzkali ist so wie bei dem Chininadditionsproduct, denn aus der regenerirten Base wurde in schon beschriebener Weise Nichinoxalat isolirt und aus dessen alkoholischer Mutterlauge Pseudochinin und Chinin.

Digitized by Google

Ob die Jodwasserstoffadditionsproducte des Chinins und Pseudochinins identisch sind oder nicht, erscheint mir indess noch nicht bewiesen, und ist der Umstand auffallend, dass das Pseudochinin viel weniger krystallisirtes Product liefert wie Chinin und auch, wie bei dem oben erwähnten alkoholleichtlöslichen Öl zu sehen war, weit leichter Methoxyl gegen Hydroxyl austauscht als Chinin.

Lippmann und Fleissner haben aus dem Chinin durch Anlagern und Wiederabspaltung von Jodwasserstoffsäure eine Base erhalten, die sie Isochinin nannten. Der von ihnen empfohlene Weg zur Abscheidung liefert äusserst schlechte Ausbeuten, die wesentlich besser werden, wenn man, wie früher beschrieben ist, zuerst das Nichin als Oxalat abscheidet und dann mit Äther behandelt, wie die zwei Chemiker angeben. Aber auch dann ist, wenn in irgend grösserem Maassstabe operirt wird, von einer bequemen Trennung nicht die Rede, da ja auch Chinin in getrocknetem Äther ziemlich schwierig löslich ist, was besondere Versuche zeigten.

Das Isochinin von Lippmann erhöht nun unter bedeutenden Verlusten seinen Schmelzpunkt (186°) auf den des Pseudochinins (190—191°), wenn man es wiederholt in Salzsäure löst, mit Ammoniak fällt, in Äther aufnimmt, diesen trocknet und abdestillirt, und gibt dann dasselbe Chlorhydrat und Nitrat, wie das Pseudochinin, nicht aber ein krystallisirendes Sulfat oder saures Chlorhydrat, wie Lippmann und Fleissner beschreiben. Aus den ätherischen Mutterlaugen kann man dann Chininsulfat und aus dessen Mutterlauge auch Nichin abscheiden.

Das was Lippmann und Fleissner als Isochinin beschreiben, ist also ein Gemenge von mindestens zwei Basen und daher aus der Liste einheitlicher Verbindungen zu streichen.

Oxydationsversuche.

Voraussichtlich sind die Veränderungen, die das Chinin beim Übergang in Nichin und Pseudochinin erfahren hat, in der

Digitized by Google

sogenannten »zweiten Hälfte« eingetreten und darum durch gewaltsam verlaufende Reactionen, wie die Oxydation es ist, nicht so einfach festzustellen. Um wenigstens Andeutungen zu gewinnen, sind die zwei neuen Basen der Einwirkung von Kaliumpermanganat und Chromsäure unter genau denselben Bedingungen wie Chinin unterzogen und die Reactionen möglichst quantitativ verfolgt worden. Dadurch liess sich mit Sicherheit feststellen, dass Pseudochinin und in noch höherem Grade Nichin energischer angegriffen werden, wie Chinin und dass ihre Zerfallsproducte quantitativ und qualitativ auch anders sind.

So tritt, wenn sie mit Chamäleon oxydirt werden, nicht die Verlangsamerung der Einwirkung ein, die beim Chinin deutlich hervortritt, und in der Oxydationsflüssigkeit sind reichliche Mengen in Kalilauge unlöslicher Verbindungen nachzuweisen, insbesondere beim Nichin. In beiden Fällen sind zwar dem Chitenin analoge Körper entstanden, doch sind sie viel schwieriger rein zu erhalten, wie jenes. Chinin gibt mit Chamäleon oxydirt von flüchtigen organischen Säuren bloss Ameisensäure, Pseudochinin gibt neben dieser etwas, Nichin sehr vorwiegend Essigsäure, und letzteres gibt auch weit mehr flüchtige Säuren wie Pseudochinin.

Ähnliche Unterschiede zeigten sich als Chinin, Pseudochinin und Nichin gleichzeitig unter denselben Umständen mit Chromsäure oxydirt wurden (je 10 *g* Base mit 15 *g* CrO_3). Bei gleichmässigem Zusatz des Chrom-Schwefelsäuregemisches erfolgte beim Nichin constant der Farbenumschlag in Reingrün am schnellsten, beim Chinin am langsamsten.

Die Menge der flüchtigen Säuren war entsprechend der oben gewählten Namensfolge steigend, und zwar gleich dem Verhältniss von 8·1 : 15·9 : 21·3 cm^3 Normal NaOH; die Analyse der Natronsalze zeigte, dass beim Chinin nahezu reines Formiat, beim Pseudochinin wenig von diesem und viel Acetat, beim Nichin fast nur Acetat entstanden war und dementsprechend war die Fähigkeit der Salze, Silbernitrat zu reduciren.

Die Oxydationsflüssigkeit ist, so wie ich es seinerzeit beim Chinin beschrieben habe, auf organische Kalisalze verarbeitet

Digitized by Google

und aus diesen mit Bleizucker die Chininsäure abgeschieden worden.

Chinin gab reichlich, Pseudochinin wenig, Nichin noch viel weniger Chininsäure (1·40 : 0·64 : 0·22 *g*).

Alle diese Daten sind vorläufig ohne besonderen Belang, berechtigen aber doch zu der Hoffnung, durch genauere Untersuchung der bisher nicht weiter untersuchten Oxydationsproducte Constitutionsunterschiede aufzufinden.

Digitized by Google

Über Amidoderivate des Phloroglucins

von

Jacques Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1893.)

Hlasiwetz beschreibt aus Anlass seiner Untersuchungen über das Phloroglucin[1] unter Anderem auch ein Derivat desselben, das Phloramin, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin entsteht.

Demselben kommt nach den Analysen der freien Substanz selbst, als auch nach denen seiner Salze die Formel $C_6H_7NO_2$ zu.

Wie auch das Phloroglucin reagirt, ob als Trioxybenzol oder Triketohexamethylen, so muss bei Zugrundelegung der angegebenen Formel ein Ersatz eines Hydroxyls oder eines Ketonsauerstoffes durch Ammoniak unter gleichzeitiger Wasserabspaltung erfolgen. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Substitution des Phloroglucins vollzieht, ist besonders auffallend, da bei allen anderen Oxybenzolen ein directer Ersatz der Hydroxylgruppe durch Ammoniak nur sehr schwierig erfolgt. So vermochten Merz und Weith[2] durch die Einwirkung von Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak nur bei 300° aus dem Phenole neben sec. Aminen Anilin darzustellen. In allerletzter Zeit konnte Ikuta,[3] die Vorschriften eines D. R. P. befolgend, durch Einwirkung von Ammoniak und Salmiak erst bei 200° aus Resorcin ein Metamidophenol erhalten. Diese Reactionen

---

[1] Hlasiwetz, A. 119, 202.

[2] Merz und Weith, Ber. 12, 1299.

[3] Ikuta, Ber.

Digitized by Google

lassen sich daher mit der von Hlasiwetz beschriebenen wohl nicht vergleichen, da dieselbe bereits bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ erfolgt.

Um nun die Natur des von Hlasiwetz erhaltenen Productes (Phloramin) festzustellen, wurde die von ihm beschriebene Reaction einem neuerlichen Studium unterzogen.

Zunächst trachtete ich, nach seinen Angaben das Phloramin darzustellen. Dieselben sind jedoch nicht sehr präcise. Phloroglucin soll nämlich mit Ammoniak übergossen eine anfangs rothe, dann braune Lösung geben, aus der sich nach einiger Zeit das Phloramin krystallinisch ausscheidet. Dieses Product krystallisirte Hlasiwetz aus Wasser um, wobei er glänzende Krystallblättchen erhielt. Dieselben waren jedoch luftempfindlich und mussten nach dem Absaugen sofort über Schwefelsäure getrocknet werden.

Meine Versuche, die sich auf diese Angaben stützten, waren, trotzdem ich, um die Luft zu eliminiren, in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete, von keinem oder doch einem sehr geringen Erfolge begleitet. Es gelang mir nicht, die ziemlich stark mit amorphen Substanzen verunreinigten Krystalle zu isoliren, ebenso wenig konnte ich nach Hinzufügen von Salzsäure das Chlorhydrat rein darstellen. Beide Substanzen erlitten beim Umkrystallisiren aus Wasser eine Zersetzung. Auch die zweite Methode, die Hlasiwetz angibt — das Überleiten von trockenem Ammoniakgas über Phloroglucin, das in einer Kugelröhre auf 100° erhitzt wird — lieferte keine besseren Resultate, und gelang es mir auch auf diese Weise nicht, analysenreine Substanzen zu erhalten.

Um mir nun einige Erfahrung auf diesem Gebiete zu verschaffen und sodann mit Erfolg die Darstellung des Phloramin in Arbeit zu nehmen, begann ich die Einwirkung von substituirtem Ammoniak, und zwar von Äthylamin auf Phloroglucin zu studiren. Dabei ging ich von der Vermuthung aus, dass durch das Vertreten, wenn auch nur eines Wasserstoffes des Ammoniaks durch Alkyl, das Reactionsproduct bereits bedeutend an Luftempfindlichkeit verlieren dürfte. Diese meine Vermuthung erwies sich auch als thatsächlich begründet.

Digitized by Google

Einwirkung von Äthylamin auf Phloroglucin.

Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Äthylamin auf 110 bis 120° bildete sich eine krystallinische Substanz, die jedoch in Folge des Luftzutrittes sich theilweise zersetzte. Nach einer Reihe von Versuchen überzeugte ich mich, dass die folgende Art der Darstellung die günstigsten Resultate gibt.

Ein Molekül Phloroglucin[1] wird mit etwas mehr als zwei Molekülen Äthylamin in Reaction gebracht. Das Phloroglucin wird in eine Röhre eingebracht, aus welcher die Luft durch Wasserstoff verdrängt wird, hierauf lässt man die berechnete Menge einer etwa 30% wässerigen Äthylaminlösung zufliessen und schmilzt die bereits früher verjüngte Rohrstelle, auf die man mittelst eines Schlauches eine Capillare befestigt, schnell zu. Die Röhre wird hierauf zwei Stunden lang auf 110—120° erwärmt. Gleich hier will ich bemerken, dass auch beim Verwenden eines grösseren Überschusses an Äthylamin, sowie auch beim Vermeiden einer höheren Temperatur stets dasselbe Product entsteht. Nach dem Erkalten enthält die Röhre eine klare, dunkel weingelbe Lösung, in der sich mitunter auch krystallinische Ausscheidungen befinden. Wenn der Überschuss an Äthylamin ein geringer ist, so setzt sich eine dicklich ölige Masse zu Boden, die aber jedenfalls beim Öffnen des Rohres durch die Erschütterung zu einem krystallinischen Aggregate erstarrt. Da jedoch das Umkrystallisiren desselben weder aus Wasser, noch aus Alkohol mit Erfolg durchzuführen ist, weil die Substanz in Folge ihrer Lichtempfindlichkeit hiebei Zersetzung erleidet, so stellte ich aus den Krystallen sowohl, wie aus der Lauge die Salzsäureverbindung dar, die sich durch ihre Unzersetzlichkeit auszeichnet. Die salzsaure Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, wobei sich aus derselben nach etwa 24 Stunden grosse, meist noch violett gefärbte Krystalle ausschieden, die in verdünnter Salzsäure

[1] Bei Verwendung von käuflichem Phloroglucin sind die erhaltenen Producte wahrscheinlich in Folge des Diresorcingehaltes des Ausgangsmaterials durch amorphe Beimengungen sehr verunreinigt, daher verwendete ich stets Phloroglucin, das nach der Methode von Skraup gereinigt war. Das Äthylamin bezog ich von Kahlbaum.

Digitized by Google

gelöst und mit Thierkohle entfärbt, fast farblose, gut ausgebildete, durchsichtige Krystalltafeln gaben. Die Ausbeute betrug über 90% der theoretischen Menge.

Die so erhaltene Substanz war in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Essigäther leicht löslich, in Chloroform und Aceton hingegen nur beim Erwärmen, während Benzol dieselbe kaum aufnimmt.

Die einzelnen Krystallindividuen waren ziemlich gut ausgebildet und konnten dieselben ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden aufbewahrt werden. Nur in fein vertheiltem Zustand verfärbt sich die Substanz an der Luft in kurzer Zeit.

Die Krystallmessung hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte vorzunehmen und theilt er hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem triklinisch. Elemente:

$$a : b : c = 1 \cdot 03734 : 0 \cdot 6749$$

$$bc = 92° \ 31\frac{1}{2}', \ ca = 96° \ 41', \ ab = 93° \ 34'.$$

Beobachtete Flächen 100, 001, 110, $\bar{1}01$. Die Krystalle zeigen sehr verschiedenen Habitus, theils sind sie verlängert nach der c-Axe, theils gerade entgegengesetzt, plattenförmig durch Vorherrschen der Fläche 001. An Krystallen der letzteren Art ist mitunter auch die Fläche $1\bar{1}0$ stark ausgebildet, so dass solche Krystalle vierseitige Prismen bilden, die nahezu rechtwinklig sind ($1\bar{1}0 : 001 = 91° \ 0'$). Die Krystalle sind sehr gut spaltbar nach der nicht beobachteten Fläche 101.«

Die salzsaure Verbindung verfärbt sich bei 188°, der Schmelzpunkt derselben wurde bei 199—201° gefunden, wobei aber schon Zersetzung eintrat.

Über Schwefelsäure getrocknet gibt die Substanz[1] bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. 0·2264 *g* Substanz geben 0·3933 *g* Kohlensäure und 0·1421 *g* Wasser.
II. 0·2402 *g* Substanz geben 0·4174 *g* Kohlensäure und 0·1530 *g* Wasser.
III. 0·2675 *g* Substanz gaben bei 736·5 *mm* Barometerstand und 15° C. 27·5 cm^3 Stickstoff.

---

[1] Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt.

Digitized by Google

IV. 0·2139 *g* Substanz gaben bei 747·9 *mm* Barometerstand und 18·1° C. 21 *cm*³ Stickstoff.

V. 0·3033 *g* Substanz lieferten 0·3497 *g* Ag Cl.

VI. 0·2943 *g* Substanz geben 0·3315 *g* Ag Cl.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C	47.37	47·39	—	—	—	—
H	6·97	7·07	—	—	—	—
N	—	—	11·65	11·15	—	—
Cl	—	—	—	—	28·51	27·85

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_{10}H_{18}N_2OCl_2$ berechnen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2OCl_2$
C	47·38	47·43
H	7·02	7·12
N	11·40	11·07
Cl	28·18	28·06

Dieses Resultat ist insoferne überraschend, als es von Anfang an zu erwarten war, dass ähnlich wie beim Phloramin auch hier nur ein Äthylaminrest in das Molekül eintreten werde, um so eher, da das Äthylamin im Allgemeinen schwächer wirkt als Ammoniak.

Das Reactionsproduct ist mit Rücksicht auf die später mitzutheilenden Versuchsresultate wohl als Chlorhydrat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols zu bezeichnen.

Um die Grösse des Moleküls und seine Zusammensetzung vollkommen sicherzustellen, habe ich das Platindoppelsalz dargestellt.

Platindoppeltverbindung. Durch Vermischen der Lösung des Chlorhydrates in concentrirter Salzsäure mit concentrirtem Platinchlorid scheiden sich sofort breite, lebhaft glänzende, goldgelb gefärbte Krystallnadeln des Platindoppeltsalzes ab. Sobald eine Vermehrung der Krystallausscheidung nicht mehr eintritt, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist, wird das Ganze abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure so lange gewaschen, bis das Ablaufende vollkommen farblos ist.

Digitized by Google

Die Verbindung ist weder in Salzsäure, noch in Wasser löslich, so dass die erste Ausscheidung als rein betrachtet werden kann.

Die Krystalle lassen sich bei 100° trocknen, hingegen deutet eine beginnende Schwärzung bei 130° auf eine Zersetzung hin, die mit der Temperaturzunahme weiter fortschreitet und bei etwa 200° vollendet sein dürfte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gibt eine Platinzahl, die auf einen Gehalt an Krystallwasser hindeutet, sie stimmt nämlich auf die Formel $C_{10}H_{18}N_2OCl_2 . PtCl_4 + H_2O$ ($Pt = 31 \cdot 81\%$ statt $32 \cdot 02\%$). Thatsächlich verliert die Verbindung bei weiterem Trocknen zwischen 110 und 120° ein Molekül Wasser.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

I. 0·3426 *g* Substanz gaben 0·1137 *g* Platin.
II. 0·3148 *g* Substanz gaben 0·4669 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2OCl_2 + PtCl_4$
	I	II	
Pt	33·18	—	33·01
Cl	—	36·67	36·14

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Krystallwasserbestimmung bei 110—120° folgende Zahlen:

0·3267 *g* Substanz verlieren 0·0097 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2·96	3·02

Diese Zahlen bestätigen die für das Chlorhydrat auf Grund der Analysen aufgestellte empirische Formel vollinhaltlich, und handelte es sich nunmehr die Constitutionsformel aufzustellen. Zu diesem Behufe wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt, die vor Allem zur Aufklärung der Frage dienen sollten, ob das symmetrische Diäthyldiamidooxybenzol ein Derivat des tertiären oder des secundären Phloroglucins ist, oder aber vielleicht gar

Digitized by Google

durch Umlagerung aus dem Phloroglucin entsteht und so ein Derivat eines der beiden mit dem Phloroglucin isomeren Trioxybenzole ist.

Schon hier kann ich bemerken, dass die von Anfang an wahrscheinlichste Annahme, dass man es mit einem Derivat des tertiären Phloroglucins zu thun habe, sich bestätigte.

Triacetylproduct. Fein verriebenes Chlorhydrat wird mit der 10—15fachen Menge Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt bis der Geruch nach Chloracetyl verschwunden ist. Hierauf wird das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt. Die dickflüssige Reactionsmasse wird noch warm in eine Schale gegossen. Nach dem Erkalten stellt die Substanz eine zähe, durchsichtige, dunkel braungelb gefärbte Masse dar, die auch gelegentlich krystallinisch wird. Dieselbe wird in Äther, von welchem sie bis auf einen unbedeutenden Rest vollständig aufgenommen wird, gelöst. Nach dem Filtriren und Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Äther oder auch durch Auflösen in Benzol und Zugabe von Ligroin, bis eben eine Trübung eintritt, wird die Substanz in Form vollkommen weisser, gut ausgebildeter, mitunter sogar recht grosser plattenförmiger Krystalle erhalten.

Das gereinigte Product ist im Wasser und Benzol sehr leicht, etwas schwieriger in Äther und in Ligroin fast gar nicht löslich.

Über die Krystallform der aus Benzol mit Ligroin ausgefällten Krystalle theilt Herr Hofrath v. Lang Folgendes mit:

»Krystallsystem triklinisch. Elemente:

$$a : b : c = 1 : 1 \cdot 0459 : 1 \cdot 6598,$$

$$bc = 79° 53', \; ca = 65° 54', \; ab = 112° 7'.«$$

Als besondere Eigenthümlichkeit dieser Substanz muss noch erwähnt werden, dass sie unzersetzt destillirbar ist.

Ihr Schmelzpunkt ist, je nachdem sie aus Äther oder Benzol und Ligroin umkrystallisirt wird, verschieden. Aus Benzol krystallisirt schmilzt sie bei 92—95°, hingegen zeigt sie beim Umkrystallisiren aus Äther, selbst wenn sie vorher den Schmelzpunkt von 92—95° hatte, immer den Schmelzpunkt 80—85°.

Digitized by Google

Die Analysen sowohl der aus Benzol, wie auch der aus Äther erhaltenen Krystalle gaben unter einander und mit den für ein Triacetylderivat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols berechneten vollkommen übereinstimmende Zahlen.

I. 0·2301 *g* Substanz geben 0·5304 *g* Kohlensäure und 0·1534 *g* Wasser.
II. 0·2101 *g* Substanz geben 0·4831 *g* Kohlensäure und 0·1365 *g* Wasser.
III. 0·2375 *g* Substanz lieferten 0·5480 *g* Kohlensäure.[1]
IV. 0·2618 *g* Substanz gaben bei 739·2 *mm* Barometerstand und 16° C. 22·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4N_2$
	I	II	III	IV	
C	62·88	62·71	62·92	—	62·74
H	7·40	7·21	—	—	7·19
N	—	—	—	9·56	9·15

Die gegebene Formel weist darauf hin, dass ein Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch Acetyl stattgefunden hat. Versuche, die darauf abzielten, eine directe Bestimmung der eingetretenen Acetylreste vorzunehmen, schlugen insoferne fehl, als bei Behandlung mit Magnesia oder Kalk stets nur eine Acetylgruppe austrat und in fast quantitativer Weise die Bildung eines Diacetylproductes erfolgte; während bei energischeren Reactionen, so bei der Einwirkung von Alkali und nachherigem Freimachen der Säure mit Phosphorsäure, oder beim Kochen der Substanz mit Schwefelsäure, sich zwar flüchtige Säuren bildeten, jedoch in Quantitäten, die um 10% und auch mehr die der Theorie nach zu erwartenden Zahlen überstiegen. Offenbar rührt dies davon her, dass das intermediär bei der Spaltung auftretende Phloroglucin in flüchtige Säuren zersetzt wurde, wie dies Zincke[2] auch bei Derivaten des Phloroglucins beobachtet hat.

Diacetylproduct. Wie erwähnt, wird dasselbe aus dem Triacetylproducte erhalten.

Am zweckmässigsten stellt man die Verbindung dar, wenn das Triacetylderivat mit circa der zehnfachen Menge Wasser

[1] Die Wasserstoffbestimmung ist verunglückt.
[2] Th. Zincke und O. Kegel, Ber. 23, 230.

Digitized by Google

etwa zwei Stunden auf 160—180° erhitzt wird. Nach beendeter Einwirkung ist die Lösung dunkelgelb gefärbt und scheidet sowohl beim Abkühlen als auch beim kräftigen Schütteln ein sandiges, deutlich krystallinisches, noch stark gefärbtes Pulver ab. Die relative Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet dasselbe sehr prägnant vom Ausgangsmaterial.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Kohle werden lange, feine, glänzend weisse Krystallnadeln erhalten, die in Alkohol, Essigäther, Essigsäure sehr leicht, in Wasser und Benzol ziemlich schwer löslich, in wasserfreiem Äther fast unlöslich sind. Zu ihrer Reindarstellung eignet sich das Umkrystallisiren aus Wasser am besten. Die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle sind jedoch sehr dünn und zerbrechlich und eigneten sich für eine krystallographische Untersuchung, trotzdem sie sehr gut ausgebildet schienen, nicht. In grossen, lebhaft glänzenden Krystallen kann die Verbindung durch langsames Abdunsten der Lösung der Substanz in Aceton erhalten werden. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, die auf diese Weise erhaltenen Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen.

»Krystallsystem monoklin.

$a : b : c = 0{\cdot}7764 : 1 : 0{\cdot}3960$.

Beobachtete Flächen 100, 010, 111, $\bar{1}11$, 121, $\bar{1}21$.

Die Krystalle, deren Habitus durch das Vorherrschen der Fläche 010 und der Spaltungsfläche 100 bestimmt ist, haben abgerundete Flächen, so dass aus den Messungen nicht mit Sicherheit der monokline Charakter erkannt werden konnte. Es spricht aber für denselben das optische Verhalten, da die Hauptschnitte auf Fläche 010 schief zur Kante mit der Fläche 100 liegen.«

Diese Substanz, die den Schmelzpunkt constant bei 195° zeigt, kann auch direct durch Acetyliren des Chlorhydrats erhalten werden. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man nämlich ein Reactionsproduct, das aus einem Gemenge des Triacetyl- und des Diacetylderivates besteht. Dieses Gemenge lässt sich durch Behandeln mit wasserfreiem Äther zerlegen, da derselbe nur das Triacetylproduct löst, während das Diacetylproduct ungelöst zurückbleibt. Bei

Digitized by Google

dieser Reaction dürfte die Diacetylverbindung auch durch Verseifung des Triacetyls entstehen, und zwar wird dieselbe wahrscheinlich durch das zum Entfernen des Natriumacetat dienende Wasser verursacht.

Auch das so erhaltene Diacetylproduct, ebenso wie das aus der Triacetylverbindung dargestellte, wurde analysirt und gaben beide dasselbe Resultat:

I. 0·2066 *g* Substanz geben 0·4790 *g* Kohlensäure und 0·1377 *g* Wasser.
II. 0·2378 *g* Substanz geben 0·5549 *g* Kohlensäure und 0·1540 *g* Wasser.
III. 0·2505 *g* Substanz geben 0·5827 *g* Kohlensäure und 0·1724 *g* Wasser.
IV. 0·2427 *g* Substanz liefern bei 751 *mm* Barometerstand und 15·9° C. 23 cm^3 Stickstoff.
V. 0·1202 *g* Substanz liefern bei 747·2 *mm* Barometerstand und 19° C. 11·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3N_2$
	I	II	III	IV	V	
C	63·23	63·66	63·44	—	—	63·63
H	7·40	7·19	7·64	—	—	7·57
N	—	—	—	10·92	10·80	10·60

Diese Zahlen stimmen vollkommen auf ein sym. Di-acetyl-äthylamido-monooxybenzol.

Bei meinen Versuchen, eine Acetylbestimmung mit dem Triacetylproduct vorzunehmen, hatte ich gefunden, dass das hiebei entstehende Diacetylproduct sehr widerstandsfähig ist. Diese Thatsache machte es wahrscheinlich, dass die Molecularbestimmung dieser Verbindung mit Hilfe des Depressimeters von Eyckmann durchführbar sein wird.

Ich fand hiebei Folgendes:

0·3384 *g* Diacetylderivat, in 16·3322 *g* Phenol gelöst, geben eine Depression von 0·577°.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht	272·9	264

Als Beweis, dass die Abspaltung einer Acetylgruppe des Triacetyls ziemlich leicht vor sich geht und zur Erhärtung meiner Annahme, dass dies partiell schon bei niedriger Tempe-

Digitized by Google

ratur eintritt, diene die Thatsache, dass ich auch durch Erhitzen des Triacetylderivates mit Magnesiumoxyd und Wasser auf 100° das Diacetylproduct in fast quantitativer Ausbeute erhielt. Ebenso erhielt ich dasselbe durch Erhitzen der Triacetylverbindung mit Alkohol über 200°.

Was die Constitution des Diacetylproductes betrifft, liess sich schon von vorneherein annehmen, das dasselbe ein Hydroxyl enthält, dessen Wasserstoff im Triacetylderivat durch Acetyl ersetzt ist. Um jedoch diesbezüglich ganz sicher zu sein, unterwarf ich die Diacetylverbindung einer Äthylierung.

Äthoxylderivat. Ich erhitzte das Diacetylderivat mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's und Jodäthyl's am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann destillirte ich den Alkohol ab und löste den Rückstand in Wasser. Hierauf extrahirte ich mit Äther und schüttelte den Extract erst mit einer Lösung von schwefliger Säure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach dem Abdestilliren des Äthers schied sich eine krystallinische Substanz aus, die in Benzol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurde. Erst beim vollkommenen Verdunsten des Benzols wurde eine kleine Menge von Krystallen erhalten, deren weitere Reinigung mit Rücksicht auf die geringe Quantität nicht vorgenommen wurde; um so mehr, da die erhaltenen Zahlen für die Beantwortung der gestellten Frage hinreichend genau waren.

Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 65—67° und gab dieselbe nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure Analysen- und Äthoxylzahlen, die für die Formel $C_5H_3OC_2H_5(NC_2H_5C_2H_3O)_2$ stimmten.

I. 0·2414 *g* Substanz geben 0·5870 *g* Kohlensäure und 0·1792 *g* Wasser.
II. 0·1998 *g* Substanz geben 0·1400 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3N_2$
	I	II	
C	66·31	—	65·75
H	8·24		8·21
H_2C_5O	—	13·47	15·41

Digitized by Google

Jedenfalls ist durch den angeführten Versuch bewiesen, dass im Diacetylproduct eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Dies zeigt auch die Leichtigkeit, mit welcher das Diacetylderivat wieder in die Triacetylverbindung rückverwandelt werden kann, wenn auf dasselbe Essigsäureanhydrid einwirken gelassen wird.

Um den Beweis zu liefern, dass die Acetylgruppen der Diacetylverbindung thatsächlich, wie ich in den bisher angeführten Formeln schrieb, am Stickstoff und nicht in Form von Pseudoacetylgruppen am Kohlenstoff gebunden sind, wäre es nothwendig gewesen, dieselben quantitativ abzuspalten. Da dies jedoch nicht möglich war, so suchte ich den Nachweis zu führen, dass im Chlorhydrat an den beiden Stickstoffatomen thatsächlich noch je ein Wasserstoffatom vorhanden ist, um daraus den Wahrscheinlichkeitsschluss zu ziehen, dass die Acetylgruppen an die Stelle dieser Wasserstoffe getreten seien. Zu diesem Behufe stellte ich ein Dinitrosoderivat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols dar. In die gut gekühlte wässerige Lösung des Chlorhydrats trägt man allmälig die berechnete Menge Kaliumnitrit ein, welches in Eiswasser gelöst ist, dabei färbt sich die Flüssigkeit anfangs röthlich, endlich braun und scheidet schon nach sehr kurzer Zeit krystallinische Flocken ab, die noch eine dunkle Farbe besitzen. Dieselben sind in Alkohol, Chloroform, Essigäther sehr leicht, in Äther und Benzol ziemlich, in Wasser aber schwer löslich. Sie wurden zunächst aus Äther unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Behufs vollständiger Reinigung ist es noch nothwendig, die aus der ätherischen Lösung erhaltene Ausscheidung mehrmals aus Wasser umzukrystallisiren; dann erst wird die Verbindung in Form matt glänzender, geblich weisser Krystallnadeln erhalten, die mitunter eine ziemliche Länge erreichen. Der Schmelzpunkt dieses Nitrosoproductes liegt bei 136—138°, dabei findet unter Aufschäumen Zersetzung statt. Dass diese Verbindung als Nitrosoderivat aufzufassen ist, zeigt der Umstand, dass dieselbe, der Liebermann'schen Reaction unterworfen, eine blaugrüne Färbung zeigte.

Die Substanz wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen und gab Zahlen, die mit

Digitized by Google

denjenigen eines Dinitrosoproductes völlig in Einklang stehen.

I. 0·2461 *g* Substanz geben 0·4548 *g* Kohlensäure und 0·1248 *g* Wasser.
II. 0·1551 *g* Substanz lieferten bei 748 *mm* Barometerstand und 19·5° C. 32·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O_3$
	I	II	
C	50·40	—	50·42
H	5·63	—	5·88
N	—	23·77	23·52

Dass in dieser Verbindung an Stickstoff gebundene Wasserstoffe durch die Nitrosogruppen ersetzt waren, zeigte die Thatsache, dass beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entweichen von Stickoxyd das Chlorhydrat des symmetrischen Diäthyldiamidioxybenzols regenerirt wird, wie dies der Schmelzpunkt, die Eigenschaften etc. und die von Herrn Hofrath v. Lang vorgenommene Krystallmessung erwies.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im Chlorhydrat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols zwei Wasserstoffe vorhanden sein müssen, die entweder am Stickstoff gebunden sind oder aber von benachbarten Methylengruppen zu demselben wandern können und beim Einwirken von Kaliumnitrit als Imidogruppen reagiren. Demnach können sich im Einwirkungsproduct des Äthylamin auf das Phloroglucin entweder zweimal die stabilen Gruppen $CH{=}CNHC_2H_5$ befinden oder aber dieselben können mit $CH_2{-}CNC_2H_5$ tautomer sein. Endlich kann auch zweimal die Gruppe $CH_2{-}CNC_2H_5$ sich vorfinden, die jedoch unter dem Einfluss von Kaliumnitrit in $CH{-}CNNOC_2H_5$ sich umlagert.

Es ist also festgestellt, dass im symmetrischen Diäthyldiamidooxybenzol eine Hydroxyl- und (von der möglichen Tautomerie abgesehen) zwei C_2H_5NH-Gruppen vorhanden sind, und erübrigt es nun, die gegenseitige Stellung derselben festzustellen, da, falls das Phloroglucin als Ketoderivat reagirt, eine Umlagerung möglich erscheint. Kann aus dem Reactionsproduct Phloroglucin regenerirt werden, dann ist der Eintritt des Äthylaminrestes in die Methylengruppen des secundären

Digitized by Google

Phloroglucins ausgeschlossen und die symmetrische Stellung der drei Substituenten bewiesen. Ich konnte wirklich Phloroglucin erhalten, jedoch gelingt dies weder durch Anwendung von energisch wirkenden Reagentien, wie Jodwasserstoffsäure, gesättigte Salzsäure, noch durch die Kalischmelze oder durch das Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser, wohl aber durch die

Einwirkung von Wasser. Zu diesem Versuche verwendete ich nicht das Chlorhydrat, sondern die Base selbst, deren Darstellung mir auf die später zu beschreibende Weise gelungen war. Beim Kochen mit der 300fachen Menge Wasser stellt sich die Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe (Äthylamin) ein und die Lösung gibt schon nach kurzer Zeit die Spahnreaction. Das Erhitzen wurde unter stetigem Erneuern des verdunsteten Wassers so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung der alkalischen Dämpfe nahezu vollständig aufhörte. Dies ist etwa nach 24 Stunden erreicht worden. Die abgekühlte, dunkelbraungelb gefärbte Flüssigkeit habe ich nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, und erhielt ich nach dem Verdunsten desselben eine krystallinische Ausscheidung, die sich sofort als Phloroglucin zu erkennen gab. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, von einer geringen Menge ausgeschiedener amorpher Flocken filtrirt und durch partielles Fällen mit Bleiacetat, Reinigung des wieder abgeschiedenen Phloroglucins mit Thierkohle endlich in reine Form gebracht.

Die so erhaltene Substanz war fast farblos, zeigte den Schmelzpunkt von 198—205° und gab bei der Analyse Zahlen, die in befriedigender Übereinstimmung mit den für Phloroglucin berechneten stehen.

I. 0·2143 *g* Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·4466 *g* Kohlensäure und 0·0793 *g* Wasser.

II. 0·1232 *g* Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2549 *g* Kohlensäure und 0·0487 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_6O_3$
	I	II	
C	56·83	56·42	57·14
H	4·11	4·39	4·76

Digitized by Google

Ebenso lieferte die Krystallwasserbestimmung einen weiteren Identitätsbeweis:

0·4401 *g* lufttrockene Substanz geben bei 100° 0·0487 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	22·38	22·22

Darstellung des freien symmetrischen Di-äthyl-amido-monooxybenzols. Da es von Interesse schien, die Eigenschaften der freien Base festzustellen und auch eine Analyse derselben vorzunehmen, so habe ich — trotzdem, dass sich der Körper bei einem ersten Versuche als sehr zersetzlich (luftempfindlich) erwies — versucht, denselben rein zu erhalten.

Dies gelingt auch, wenn bei der Darstellung desselben ein Überschuss an Äthylamin vermieden wird. Die diesbezüglichen Versuche haben gezeigt, dass die Reaction zwischen Äthylamin und Phloroglucin sich schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ vollzieht (bis 97% Ausbeute), wenn die Lösungen der beiden Körper längere Zeit unter Luftabschluss reagiren können.

Nach etwa neun Tagen war die Verbindung in ziemlich grossen, farblosen Krystallen abgeschieden, die beim Eintauchen der Röhre in siedendes Wasser schmolzen, welcher Umstand bereits mit Sicherheit auf eine Umwandlung des Phloroglucins hindeutete. Beim Öffnen des Rohres wurden Krystalle erhalten, die in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich sind. Alle diese Lösungen erleiden jedoch mehr oder minder rasch Zersetzung, hingegen löst sich die Substanz in siedendem Benzol, allerdings ziemlich schwer auf und scheidet sich aus demselben beim Erkalten in Form schöner Krystallnadeln aus.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz, die den Schmelzpunkt 106—108° zeigte, gab Zahlen, die mit Rücksicht auf die Luftempfindlichkeit und leichte Zersetzlichkeit der Substanz vollkommen zufrieden stellen mussten.

Digitized by Google

0·2276 *g* Substanz geben 0·5518 *g* Kohlensäure und 0·1700 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{16}N_2O$
C	66·09	66·65
H	8·29	8·88

Da es jedoch möglich schien, dass eine neuerlich umkrystallisirte Substanz genauere Resultate liefern könne, so löste ich die Substanz nochmals in Benzol und habe die hiebei sich ausscheidenden Krystalle analysirt. Das Resultat blieb jedoch dasselbe, ebenso blieb der Schmelzpunkt unverändert bei 106 bis 108°.

0·232 *g* Substanz gibt 0·5640 *g* Kohlensäure.[1]

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	66·12	66·66

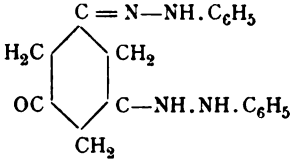
Um noch nachzuweisen, dass diese Base wirklich das vorher beschriebene Chlorhydrat liefert, löste ich einen Theil derselben in Salzsäure und erhielt beim Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 195—198° (Verfärbung beginnt bereits bei 175°), deren Messung die Identität mit denen des Chlorhydrates ergab, wie Herr Hofrath v. Lang die Güte hatte mir mitzutheilen. Ein weiterer Versuch hat übrigens ergeben, dass auch aus dem Chlorhydrate die Verbindung zu isoliren ist, und zwar verrieb ich 1 *g* der salzsauren Verbindung mit 0·5 *g* Kalk und extrahirte das Gemisch mit Benzol, aus welchem beim Verdunsten sich Büschel grünlicher, feiner, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 106—107° ausschieden.

Durch die mitgetheilten Versuche ist, wie ich glaube, der Zusammenhang zwischen Phloroglucin, symmetrischem Di-äthylamido-monooxybenzol und den Acetylderi-

[1] Die Wasserstoffbestimmung ist verunglückt.

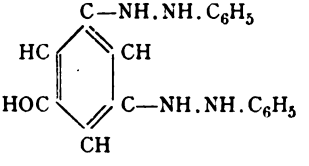
Digitized by Google

vaten, sowie die Constitution dieser Verbindungen festgestellt. Die Einwirkung des Äthylamins auf Phloroglucin scheint in ganz analoger Weise zu verlaufen wie die des Phenylhydrazins, welche v. Baeyer[1] studirt hat. Durch seine Versuche ist erwiesen worden, dass das Phloroglucin in diesem Falle als Ketoderivat reagirt, zunächst zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Wasseraustritt anlagert und das



Disphenylhydrazon des Phloroglucins

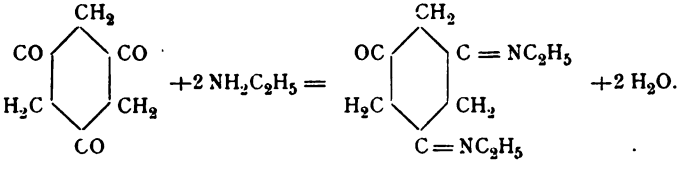
bildet, welches sich weiter zu einem Derivate des tertiären Phloroglucins



Disphenylhydrazophenol

umwandelt.

Dementsprechend kann die Reaction zwischen Phloroglucin und Äthylamin in der durch das nachfolgende Schema veranschaulichten Weise verlaufen:

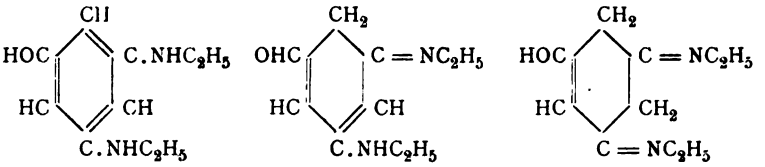


Dieses aller Wahrscheinlichkeit nach sehr labile Zwischenproduct lagert sich in einer späteren Phase um und kann drei Verbindungen von nachstehender Constitution bilden:

---

[1] A. Baeyer und E. Kochendorfer, Ber. XXII, 2189.

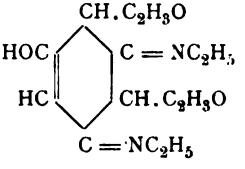
Digitized by Google



I. II. III.

Aus der Bildung des Pentabenzoylderivates und des Azokörpers folgert v. Baeyer, dass das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Phloroglucin ein Disphenylhydrazophenol ist.

In den Derivaten des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols scheinen wir es immer mit solchen der Formel I zu thun zu haben (wie z. B. die Nitrosoverbindung). Bei den Acetylverbindungen liegt allerdings entfernt noch die Möglichkeit vor, dass dieselben sich von der Formel III ableiten, da eine Abspaltung der drei Acetylgruppen bisher nicht gelang. Bei allen Versuchen, wobei nicht totaler Zerfall eintrat, konnte nur eine Acetylgruppe abgespaltet werden. Demzufolge können in den Acetylproducten auch Acetylreste an *C* gebunden sein, wie beispielsweise in dem Tetraacetylderivate des Pyrrols,[1] und könnte in diesem Falle das Diacetylproduct unter anderen wohl auch nachfolgende Constitution besitzen



Eine endgiltige Entscheidung dieser Frage könnte nur ein Oxydationsversuch bringen. Da aber geringe Aussicht auf einen günstigen Verlauf desselben vorhanden war, so habe ich vorläufig auf die Durchführung desselben verzichtet.

Nach den Erfahrungen, die bei der Einwirkung von Äthylamin gemacht wurden, durch welche sich ergeben hat, dass selbst bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Äthylamin mit einem Phloroglucin in Reaction treten und einen Abkömmling

[1] Ciamician und Dennstedt, Berl. Ber., XVI, 2348.

Digitized by Google

des symmetrischen Diamidophenols bilden, erhielt die von Hlasiwetz beschriebene Reaction ein erhöhtes Interesse, da durch das kräftiger wirkende Ammoniak nur die Bildung eines Monoamids des Phloroglucins stattfindet. Diese Verschiedenheit im Verhalten ist jedoch, wie ich gleich hier bemerken will, nicht vorhanden, denn es hat sich ergeben, dass durch den Eintritt einer Amidogruppe das Ende der Reaction noch nicht erreicht ist, sondern dass bei hinreichend langer Einwirkungsdauer des Ammoniaks ein Product gebildet wird, welches als Diamidoderivat zu betrachten ist und daher mit dem Einwirkungsproduct des Äthylamins in Übereinstimmung steht.

Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin.

a) Phloramin.

Darstellung der freien Base. Nach mehreren vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass das Phloramin in nahezu quantitativer Ausbeute nach folgendem Verfahren gewonnen werden kann. 10 *g* krystallwasserfreies, feingepulvertes Phloroglucin, welches nach Skraup's Methode von Diresorcin getrennt und überdies mit Thierkohle entfärbt worden war, wird in eine weite Einschmelzröhre eingebracht, hierauf wird in das Rohr eine dünnwandige Eprouvette, welche mit 45 cm^3 Ammoniak gefüllt und zugeschmolzen war, eingesenkt. (Das verwendete wässerige Ammoniak war bei 0° gesättigt und enthielt im cm^3 0·26 *g* Ammoniakgas.) Weil reines Phloramin nur dann gewonnen werden kann, wenn Luft bei der Reaction vollkommen ausgeschlossen ist, so habe ich die Röhre durch längeres Durchleiten vollständig mit Wasserstoff gefüllt und hierauf die vorher schnabelförmig verjüngte Stelle zugeschmolzen.

Durch kräftiges Schütteln wurde die Ammoniak enthaltende Eprouvette zerbrochen und das Phloroglucin durch mehrmaliges Umschwenken in Ammoniakwasser möglichst gut vertheilt. Schon nach sehr kurzer Zeit quillt das Phloroglucin auf, dabei tritt ziemlich bedeutende Erwärmung ein und es verwandelt sich die ganze Masse zu einem Krystallmagma. Lässt man diese Röhre unter Abschluss von Luft liegen, so findet allmälig Wiederauflösung der Krystalle statt und nach $1^1/_2$—2 Tagen

Digitized by Google

ist im Rohre eine vollständig klare licht weingelb gefärbte Flüssigkeit. Nun kommt alles darauf an, die Lösung, ohne mit Luft in Berührung zu bringen, abzudampfen. Durch folgende Anordnung kann dies erreicht werden.

Eine Vacuumglocke wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstoppel verschlossen. In eine der Bohrungen kam ein Geissler'scher Hahn, in die zweite der ausgezogene Theil der Röhre. Der Hahn war innerhalb der Glocke hakenförmig umgebogen, so dass mit Hilfe desselben die Spitze des Rohres abgebrochen werden konnte. In der Glocke befand sich eine weite Glasschale, die möglichst hoch gestellt war, unter derselben war ein grosses Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure angebracht. Als die Glocke vollkommen evacuirt war, wurde durch Drehung des Hahnes die Spitze abgebrochen. Die jetzt ausfliessende Flüssigkeit kocht infolge des Entweichens des überschüssigen Ammoniaks auf und verdunstet so rasch, dass meist schon nach einem Tage ein schwach gelblichweiss gefärbter krystallinischer Trockenrückstand erhalten wurde, der nicht sonderlich luftempfindlich war.

Dieser Rückstand ist der Hauptsache nach Phloramin, welches nur durch eine geringe Quantität eines syrupösen, ziemlich luftempfindlichen Nebenproductes verunreinigt ist. Da dieses in Eiswasser sehr leicht, das Phloramin jedoch kaum löslich war, so habe ich den Rückstand auf ein Saugfilter gebracht und mit Eiswasser so lange gewaschen, bis das Abfliessende vollkommen farblos war. Die am Filter befindliche Krystallmasse stellt nun ein Haufwerk von feinen weissen silberglänzenden Krystallnadeln dar, die sich, ohne Zersetzung zu erleiden, aus warmem Wasser umkrystallisiren liessen.

Dieses so gewonnene Product ist reines Phloramin, welches in allen seinen Eigenschaften mit den Angaben von Hlasiwetz übereinstimmt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem hingegen und in Alkohol leicht löslich, in Äther ist es fast unlöslich. Die Lösungen erleiden erst beim längeren Stehen an der Luft eine Veränderung, indem sie sich dunkel färben. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 146 und 152° und ändert sich auch nicht, wenn man die Substanz mehrmals aus anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Pyridin umkrystallisirt.

Digitized by Google

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab Analysenzahlen, welche die Identität meines Productes mit dem Phloramin von Hlasiwetz bewiesen.

I. 0·2423 *g* Substanz geben 0·5159 *g* Kohlensäure und 0·1139 *g* Wasser.
II. 0·2566 *g* Substanz geben 0·5382 *g* Kohlensäure und 0·1321 *g* Wasser.
III. 0·2215 *g* Substanz lieferten bei 750·5 *mm* Barometerstand und 19° C. 22·4 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden[1]			Berechnet für $C_6H_7NO_2$
	I	II	III	
C	58·06	57·20	—	57·60
H	5·21	5·71	—	5·60
N	—	—	11·47	11·20

Das Phloramin dürfte mit Rücksicht auf das später zu beschreibende Acetylproduct und mit Rücksicht auf die Constitution des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols wohl als symmetrisches Amidodioxybenzol (m. Amidoresorcin) zu betrachten sein.

Salzsäureverbindung. Dieselbe kann in der Weise wie Hlasiwetz angegeben hat durch Auflösen des Phloramins in Salzsäure erhalten werden. Dabei wird das Salz in gelb gefärbtem Zustande erhalten und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen körnigen Krystallen dargestellt werden. Zweckmässiger erscheint es die Darstellung so vorzunehmen, dass man Phloramin in mässig concentrirter Salzsäure auflöst und in die zumeist gelb gefärbte Lösung gasförmigen Chlorwasserstoff einleitet. Dabei scheidet sich die salzsaure Verbindung in Form weisser Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und schliesslich auf eine poröse Platte ausgebreitet. Die Unlöslichkeit des Chlorhydrates in concentrirter Säure kann dazu benützt werden, um selbst aus ganz unreinen Phloraminlösungen Phloramin abzuscheiden. Aus solchen sehr gefärbten Lösungen scheidet sich die Verbindung mehr oder weniger gelbbraun gefärbt aus und wird durch wiederholtes Ausfällen aus einer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoff gereinigt.

[1] Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Darstellung genommen.

Digitized by Google

Sowohl die aus verdünnter Salzsäure krystallisirte, als auch die mit Chlorwasserstoffgas ausgefüllte Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser. Beim Erhitzen über 150° verfärbt sich die Substanz, erleidet weiterhin tiefergehende Zersetzung und ist selbst bei 260° noch nicht geschmolzen.

Die Analysen, welche mit Substanzen, die nach den beiden Methoden bereitet und vorher im Exsiccator getrocknet waren, vorgenommen wurden, ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H_7N_2O.HCl+H_2O$ berechneten übereinstimmen.

I. 0·2423 *g* Substanz geben 0·3551 *g* Kohlensäure und 0·1184 *g* Wasser.
II. 0·2395 *g* Substanz geben 0·3522 *g* Kohlensäure und 0·1113 *g* Wasser.
III. 0·2569 *g* Substanz geben 0·3770 *g* Kohlensäure und 0·1321 *g* Wasser.
IV. 0·2249 *g* Substanz geben 0·1793 *g* Chlorsilber.
V. 0·2298 *g* Substanz liefert bei 744 *mm* Barometerstand und 19·5° C. 16·9 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_6H_7NO_2.HCl+H_2O$
	I	II	III	IV	V	
C	39·67	40·10	40·01	—	—	40·11
H	5·42	5·16	5·77	—	—	5·56
N	—	—	—	—	8·24	7·79
Cl	—	—	—	19·71	—	19·79

Die directe Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4712 *g* Substanz verlieren bei 100° 0·0458 *g* Wasser, das Chlorcalciumrohr nimmt um 0·0459 *g* zu.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9·72	10·03

Bezeichnend für die Constitution des Phloramins ist seine Fähigkeit, ein Triacetylderivat zu geben, welches durch längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phloramin oder auf salzsaures Phloramin entsteht. Die Reinigung dieser Verbindung wird in folgender Weise vorgenommen. Nachdem der Überschuss an Essigsäureanhydrid im Vacuum bei der Temperatur von 120° abdestillirt ist, hinterbleibt eine zähe harzige Masse, die in Alkohol gelöst wurde. Nach dem Ver-

Digitized by Google

jagen desselben krystallisirt das Acetylproduct noch nicht, erst beim Lösen des Rückstandes in Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhält man einen Krystallkuchen, während im Ligroin eine kleine Menge einer öligen Substanz gelöst bleibt. Die vorerwähnte krystallinische Ausscheidung besitzt noch eine dunkle Farbe. Sie wird nochmals in Benzol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Ligroin wieder abgeschieden und eventuell noch aus Wasser umkrystallisirt.

Das Acetylproduct stellt ein lockeres Krystallpulver dar, welches aus feinen farblosen Krystallblättchen besteht. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol, namentlich in der Wärme löslich. Ligroin vermag die Verbindung kaum aufzunehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—121°.

Die mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommene Analyse ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_{12}H_{13}NO_5$ berechnet.

I. 0·2182 *g* Substanz liefert 0·4616 *g* Kohlensäure und 0·1018 *g* Wasser.
II. 0·3249 *g* Substanz geben bei 746 *mm* Barometerstand und 17° C. 16·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_5$
	I	II	
C	57·67	—	57·37
H	5·18	—	5·17
N	—	5·77	5·57

Die Bildung des Triacetylderivates weist darauf hin, dass das Phloramin als symmetrisches Amidodioxybenzol zu betrachten ist. Dafür sprechen noch die folgenden Beobachtungen. Erstens gibt das Chlorhydrat des Phloramins bei längerem Kochen mit Wasser Phloroglucin, wie das durch die Spahnreaction und durch den Schmelzpunkt (200—204°) des gereinigten Reactionsproductes nachgewiesen wurde, welche Thatsache das Phloramin als ein Phloroglucinderivat erkennen lässt. Zweitens spricht die Existenz des Triacetylproductes dafür, dass die Base sich vom tertiären und nicht vom secundären Phloroglucin ableitet, da sie sonst nur einen durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff, und zwar den der Imidgruppe enthalten

Digitized by Google

würde. Für die Annahme einer Amidogruppe kann auch noch die Bildung von Phloroglucin aus dem Phloramin durch Kochen mit Silbernitrat und Salzsäure angeführt werden; allerdings ist diese letztere Reaction nicht vollkommen einwurfsfrei, da die Bildung des Phloroglucins möglicherweise auch auf die Einwirkung von Wasser allein zurückzuführen ist.

Völlig sicherzustellen wäre die Constitution des Phloramins durch Darstellung eines Nitrosoderivates des Triacetylproductes gewesen, doch haben die diesbezüglichen Versuche bisher kein positives Resultat ergeben.

Wie Eingangs erwähnt, ist die Bildung des Phloramins aus dem Phloroglucin nach 1—3 Tagen vollzogen und erhält man nach dieser Reactionsdauer bis zu 95% an Phloramin. Ein Diamidoderivat wird unter diesen Umständen nicht gebildet. Ich habe nun versucht, durch längeres Liegenlassen der Röhren zu einem symmetrischen Diamidooxybenzol zu gelangen, habe erst nach etwa 10 Tagen ein Rohr, welches in der bereits angegebenen Weise beschickt war, geöffnet und habe den Röhreninhalt in gleicher Weise im Vacuum abgedunstet.

Dabei konnte ich beobachten, dass die Menge des syrupösen luftempfindlichen Productes wesentlich grösser, die Ausbeute an Phloramin hingegen bedeutend geringer war. Das syrupöse Product, welches in Eiswasser gelöst und wieder abgedunstet wurde, stellt eine ziemlich dunkel gefärbte Masse dar, die trotz längerem Stehen nicht krystallisirte. Auch durch Auflösen in Salzsäure gab sie keine brauchbaren Producte, erst als in die salzsaure Lösung gasförmiger Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde, erfolgte die Abscheidung von salzsaurem Phloramin in nicht unerheblichen Quantitäten. Die Identificirung desselben habe ich durch Analyse und Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Ob dieses Phloramin als solches in diesem Syrup enthalten war oder aber ob dasselbe erst durch die Einwirkung der Salzsäure aus dem amorphen Producte entstanden ist, habe ich bisher nicht entscheiden können. Möglicherweise wird durch die längere Einwirkungsdauer des Ammoniaks auf das Phloramin eine ätherartig consti-

Digitized by Google

tuirte Substanz gebildet. Einer solchen thut Hlasiwetz bereits Erwähnung, da er durch längeres Stehen von Phloraminlösungen oder durch Erhitzen von Phloramin zu amorphen Producten gelangt ist, die sich durch einen Mindergehalt an Wasser vom Phloramin unterscheiden.

b) Symmetrisches Diamidooxybenzol.

Dasselbe wird durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Phloroglucin doch gebildet, sofern das Ammoniak länger als bisher angegeben, auf Phloroglucin einwirkt. Lässt man die mit Ammoniak und Phloroglucin beschickten Röhren unter Luftabschluss länger als 10 Tage liegen, so tritt eine Veränderung mit Bezug auf die Farbe nicht ein, wohl aber kann man nach circa 14 Tagen wahrnehmen, dass im Rohre die Bildung von Krystallpunkten erfolgt, die sich nur allmälig vergrössern. Nach drei Wochen endlich haben sich grosse farblose Krystalle *(A)* gebildet, die zu Drusen verwachsen sind. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war (vier Wochen), habe ich die Röhre unter Beachtung der bereits angegebenen Vorsichtsmassregeln geöffnet. Die ablaufende Lösung *(B)* trocknet im Vacuum zu einem mit Krystallen durchsetzten, dunkel gefärbten Syrup ein.

Die im Rohre zurückbleibenden Krystalle *(A)* stellen das erwartete symmetrische Diamidooxybenzol dar. Dieselben wurden mit Wasser aus dem Rohre herausgespült, auf einem Filter gesammelt und im Exsiccator getrocknet. Sie bilden glasglänzende, fast farblose, wohl ausgebildete Krystalle von prismatischem Habitus und dürften dem monoklinen Krystallsystem angehören. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol mässig, in Äther hingegen schwer löslich und zeigen den Schmelzpunkt von 168—170°. Sie sind in Gegenwart von Feuchtigkeit etwas luftempfindlich. Die Ausbeute betrug etwa 25%.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die folgenden Zahlen:

I. 0·2461 *g* Substanz geben 0·5195 *g* Kohlensäure und 0·1344 *g* Wasser.
II. 0·2632 *g* Substanz gibt bei 754 *mm* Barometerstand und 18° C. 50·4 cm^3 Stickstoff.

Digitized by Google

III. 0·1763 *g* Substanz gibt bei 747·6 *mm* Barometerstand und 23° C. 35 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	57·52	—	—
H	6·05	—	—
N	—	21·93	21·97

Diese Werthe stimmen mit Berücksichtigung des Umstandes, dass eine weitere Reinigung der Krystalle wegen der Veränderungen, die die Lösungen der Substanz erleiden, nicht vorgenommen wurde, in befriedigender Weise mit den aus der Formel $C_6H_8N_2O$ berechneten überein; jedenfalls liefern sie den vollständigen Beweis, dass durch die Einwirkung von Ammoniak ein Diamidoderivat gebildet wurde.

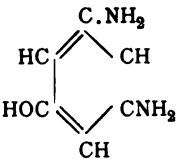
	Gefunden	Berechnet
C	57·57	58·06
H	6·05	6·45
N	21·95	22·50

Diese neue Verbindung bildet Salze, die ich jedoch der verhältnissmässig geringen Menge Substanz wegen, die mir zur Verfügung stand, nicht näher untersucht habe. Weiters liefert dieselbe bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct, dessen Schmelzpunkt zwischen 201—204°C. liegt.

Die Untersuchung dieses Productes, sowie die der übrigen Derivate dieser interessanten Verbindung behalte ich mir vor.

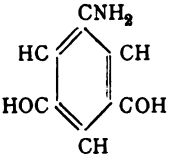
Die Reaction zwischen Phloroglucin und Äthylamin, beziehungsweise Ammoniak, insofern als im ersten Falle ein symmetrisches Di-äthylamido-monooxybenzol nachgewiesen wurde, im zweiten aber ein Diamidooxybenzol entsteht, berechtigt wohl zur Annahme, dass die bei der Substitution eingetretenen Amidogruppen eine analoge Stellung besitzen, und demnach dürfte das Product der längeren Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin die folgende Formel besitzen:

Digitized by Google



Diamidooxybenzol.

Das nach kürzerer Einwirkungsdauer entstehende Phloramin hingegen dürfte nach folgender Formel constituirt sein:



Amidodioxybenzol.

Sämmtliche hier angeführten Krystallmessungen hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte auszuführen, wofür ich ihm hiemit meinen besten Dank auszusprechen mir erlaube.

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen innigst gefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trockenen Destillation

von

Dr. **Wilhelm Heinisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor etwa 11 Jahren haben Goldschmiedt und Herzig[1] gefunden, dass bei der trockenen Destillation anissauren Kalkes als flüchtige Zersetzungsproducte Anisol, Phenol und Anissäuremethylester gebildet werden und im Destillationsrückstande Salicylsäure und α-Oxyisophtalsäure als Kalksalze nachzuweisen sind. Während für die Bildung der übrigen bei dieser Reaction entstehenden Substanzen bereits vielfach analoge Beobachtungen bekannt waren, ist die Bildung des Anissäuremethylesters und noch dazu in so erheblicher Menge unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auffallend und musste, als noch allein dastehend, zur Fortsetzung dieser Untersuchungen veranlassen.

So unternahm denn auch später H. Meyer[2] unter der Leitung Goldschmiedt's die Untersuchung des Kalksalzes einer dimethoxylirten Benzoësäure, nämlich der Dimethyl-α-Resorcylsäure bei der trockenen Destillation, kam aber zu einem wesentlich verschiedenen Resultate, indem er fand, »dass, abgesehen von dem Hauptvorgange, der Bildung des Dimethylresorcins, wohl eine stattgehabte Verseifung von Methoxylgruppen zu verzeichnen war, jedoch weder eine Bildung des dem Anissäuremethylester entsprechenden Methylesters der

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 126.

[2] Monatshefte für Chemie, 8, 435.

Digitized by Google

α-Resorcylcarbonsäure, noch eine solche des dem Phenol entsprechenden Resorcins.

Diese so auseinandergehenden Ergebnisse liessen es daher wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten anderer aromatischer Äthersäuren zu untersuchen, und es wurde auf Veranlassung Herrn Prof. Goldschmiedt's zunächst das Studium der Veratrumsäure in dieser Richtung unternommen.

80 *g* des vollständig trockenen Kalksalzes der Veratrumsäure wurden in einer ter-Meer'schen Retorte über freiem Feuer erhitzt, bis kein Destillationsproduct mehr überging. Um Verluste zu vermeiden empfiehlt sich dabei die Anwendung eines langen Kühlrohres, weil eine grosse Menge weisser Dämpfe auftritt, die sich nur schwer condensiren lässt. Es wurden circa 20 *cm*³ eines gelben, theerartig riechenden Öles erhalten, das zum Theil krystallinisch erstarrte. Um eine Abtrennung der sauren Substanzen von neutralen vorzunehmen, wurde mit Natronlauge geschüttelt, dann, ohne die Trennung der Schichten abzuwarten, mit Äther extrahirt. Dieser ätherische Auszug wurde nun mit Chlorcalcium gut getrocknet, filtrirt und mittelst eines in eine Spitze ausgezogenen Scheidetrichters tropfenweise in ein kleines, auf dem Wasserbade befindliches Retörtchen einfliessen gelassen, so dass nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand auch gleich direct abdestillirt werden konnte.

Das nahezu farblose Destillat erstarrte bald zu einem krystallinischen Kuchen, der von einem Öl durchtränkt war. Durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier wurde der krystallinische Theil, im Gewichte von circa 13 *g*, möglichst scharf vom flüssigen getrennt, hierauf im Vacuum destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte feste Product stellt ein Aggregat zarter, rein weisser Schüppchen dar, die bei 58° schmelzen und bei 283° sieden. (Matsmoto[1] beschreibt den Siedepunkt des Veratrumsäuremethylesters als »um 300°« liegend.)

0·2442 *g* Substanz ergaben 0·5503 *g* Kohlensäure und 0·1323 *g* Wasser.

[1] B. XI. 1, 128.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$
C.....	61·46	61·22
H.....	6·02	6·12

Die beobachteten Eigenschaften, sowie die bei der Analyse gefundenen Zahlen beweisen, dass der krystallinische Körper Veratrumsäuremethylester ist. Zur völligen Identificirung wurde noch ein Theil des gereinigten Esters mit Kalilauge längere Zeit gekocht, dann die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende weisse krystallinische Masse zeigte den Schmelzpunkt (178°). Reine Veratrumsäure verflüssigt sich bei 181°.

In dem flüssigen, vom Ester abgesaugten Destillationsantheile war voraussichtlich noch Veratrumsäuremethylester gelöst. Um ihn davon zu befreien, wurde das Öl mit Kalilauge am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Nach dem Verseifen des eventuell vorhandenen Esters und Ausschütteln des nicht Verseifbaren mit Äther, konnte in der That durch Ansäuern der wässerigen Flüssigkeit und nachheriges Umkrystallisiren des ausgefallenen Productes circa 1 *g* einer Säure erhalten werden die durch ihren Schmelzpunkt sich mit Veratrumsäure identificirte.

Das besprochene, durch Äther zuletzt extrahirte Öl wurde getrocknet, destillirt und ergab im Ganzen circa 1 1 *g*. Alkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung wurden von ihm nicht reducirt. Von der zwischen 202—203° übergehenden Fraction ergaben 0·2126 *g* Substanz 0·5429 *g* Kohlensäure und 0·1363 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\{^{OCH_3}_{OCH_3}$
C.....	69·64	69·56
H.....	7·12	7·24

Wenn auch schon durch Analyse und Siedepunkt dieses Destillationsproduct genügend als Veratrol charakterisirt

Digitized by Google

erscheinen konnte, so wurde, um alle Bedenken zu heben, die Verbindung auch noch mit Jodwasserstoffsäure gekocht und constatirt, dass sie sich hiebei in Brenzcatechin verwandelt. Das Reactionsproduct hat nämlich nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 104°, reducirt Fehling'sche Lösung und alkalische Silberlösung und zeigt die dem Brenzcatechin eigenthümliche Eisenreaction.

Merkwürdigerweise zeigte jedoch das aus dem Destillate gewonnene, mit aller Sorgfalt gereinigte Veratrol mit Eisenchloridlösung immer eine deutliche, wenn auch schwache Rothfärbung, die dem zur Controle aus Guajacol dargestellten Veratrol nicht eigenthümlich ist. Es haften also diesem Destillationsproducte offenbar Spuren eines Körpers an, den abzutrennen nicht möglich war.

Nun blieb noch jener Theil des mit Kalilauge geschüttelten Destillates zu untersuchen übrig, der von der Lauge gebunden wurde, also aus Säuren, eventuell Phenolen bestehen konnte. Er wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Äther ausgeschüttelt und dieser abdestillirt. Es blieb ein gelblichbrauner, theilweise krystallinischer Rückstand, der sich ziemlich leicht in Wasser löste und der, mit Natriumcarbonatlösung versetzt und neuerdings mit Äther geschüttelt, an diesen circa 2 *g* eines bei 200° siedenden Öles abgab. Ein Tropfen davon mit Wasser geschüttelt und hierauf mit concentrirter Eisenchloridlösung versetzt, zeigte intensive Grünfärbung; doch gaben die von dem Präparate ausgeführten Analysen für Guajacol noch zu hohe Kohlenstoffzahlen. Es wurde daher die noch restirende ganz geringe Menge mit Kalilauge aufgenommen und ein Wasserdampfstrom durchgeleitet. Das so erhaltene wässerige Destillat gab nach der Extraction mit Äther und Verdunsten desselben einige ölige Tröpfchen, die mit Eisenchlorid dieselbe rothe Reaction, wie sie, allerdings weniger intensiv, beim Veratrol beobachtet worden war, zeigten. Die Substanzmenge war aber leider für eine Analyse unzureichend.

Nun wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende schwach gelblich gefärbte Öl ging bei

Digitized by Google

200° über. Gegen Schluss der Destillation färbte sich der Retortenrückstand braun, und nach dem Erkalten konnten am Thermometer gelbe Kryställchen wahrgenommen werden, die nach dem Trocknen zum grössten Theil bei 160 — 162° schmolzen, bis bei 182° auch der Rest zusammenschmolz. Sie zeigten Löslichkeit in kohlensaurem Natron und wurden beim Ansäuern in Form von weissen Flöckchen wieder ausgefällt. Auf eine Analyse musste aus Mangel an Material verzichtet werden.

Das auf diese Weise gereinigte Destillat, abermals analysirt, ergab nun Zahlen, welche, wenn auch noch immer im Kohlenstoffgehalte etwas zu hoch, doch mit genügender Sicherheit darthun, dass die in Frage stehende Substanz im Wesentlichen Guajacol war.

Es gaben 0·3254 *g* Substanz 0·8142 *g* Kohlensäure und 0·1948 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$
C.....	68·24	67·74
H.....	6·65	6·45

Aus dem ursprünglichen, mit Kalilauge und Äther geschüttelten Destillate gingen in den Äther Veratrol und Veratrumsäuremethylester. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern ein Ätherextract gewonnen, der bei Gegenwart von Natriumcarbonat an Äther Guajacol abgab, während aus dem Rückstande durch Ansäuern, Schütteln mit Äther und Abdestilliren desselben noch eine bräunliche Krystallmasse erhalten werden konnte. Dieser Rückstand wurde zunächst mit Wasser ausgekocht, wobei sich eine schwarze Schmiere abschied. Das Filtrat davon zeigte Fällbarkeit mit Bleiacetat und wurde so lange tropfenweise mit diesem Reagens versetzt, bis die Farbe des Anfangs sich braun ausscheidenden Niederschlages in Weiss überzugehen anfing. Das Filtrat davon wurde nun mit Bleiessig gänzlich ausgefällt und der Niederschlag sowohl, als auch das dazugehörige Filtrat entbleit. Die Fällung

Digitized by Google

durch Schwefelwasserstoff war Anfangs dunkelroth, und erst nach wiederholtem Kochen und abwechselndem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde sie schwarz, filtrirte aber immer noch trübe. Erst nach dem Kochen mit Thierkohle und erneutem Einleiten von Schwefelwasserstoff konnte ein klares Filtrat erhalten werden, das dann im Kohlensäurestrom eingedampft wurde. Nach dem Erkalten schossen aus den Flüssigkeiten gelbliche Nadeln an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Sublimation ganz rein erhalten werden konnten und nun feine schneeweisse Nädelchen vorstellten, deren Schmelzpunkt von 176° zeigte, dass hier Veratrumsäure vorlag.

Der Destillationsrückstand, eine schwarze, grösstentheils aus Kohle und kohlensaurem Kalk bestehende poröse Masse, wurde mit Alkohol ausgekocht, der jedoch nur ein wenig schwarzer Schmiere entnahm. Darauf wurde der kohlige Rückstand am Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, abfiltrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb eine erhebliche Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt wurde, worauf Niederschlag sowie Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Aus ersterem resultirte ein wenig einer dunkel gefärbten Schmiere, das Filtrat aber gab nach dem Eindampfen im Kohlensäurestrom, Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation im Vacuum ein krystallinisch erstarrendes Destillat. Durch Absaugen wurden einige Tropfen eines Öles gewonnen, das mit Kalilauge eine prachtvolle Blaufärbung zeigte, die allmälig in Grün und schliesslich in Braun überging. Leider konnte die diese Reaction veranlassende Substanz aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Dagegen war es ein Leichtes, die abgepresste kleine Krystallmenge durch Umkrystallisiren aus Benzol in Form von weissen Blättchen rein zu erhalten und sie sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als durch ihre qualitativen Reactionen als Brenzcatechin zu erkennen.

Fasst man das Resultat der Untersuchung kurz zusammen, so ergibt sich, dass bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes unter den beobachteten Bedingungen als Hauptreactionsproducte Veratrumsäuremethylester und Veratrol

Digitized by Google

neben wenig Guajacol und Veratrumsäure aufgefunden wurden. In grösster Menge entsteht der Ester.

Im Destillationsrückstande konnte nur eine geringe Quantität Brenzcatechin constatirt werden. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass das bei der Destillation des anissauren Kalkes entstehende Phenol dagegen im Destillate aufgefunden wurde.

Digitized by Google

XIX. SITZUNG VOM 13. JULI 1893.

Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer führt den Vorsitz.

Die Königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen, als Mitglied des Verbandes wissenschaftlicher Körperschaften, macht der k. Akademie Mittheilung von den für das Jahr 1893/94 ihrerseits in Aussicht genommenen naturwissenschaftlichen Arbeiten. Es sind dies:

1. Die Fortsetzung der Herausgabe der Werke Wilhelm Weber's.
2. Weitere Reisen und Arbeiten von Peter für eine topographische Flora von Mitteleuropa.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Krystallographisch-optische Bestimmungen«.

Ferner übersendet Herr Hofrath V. v. Lang eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck von H. Bauernberger: »Über die Stärke elektrischer Wellen, wenn der Funke in Öl überspringt«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine vorläufige Mittheilung über die von Ludwig Mach im verflossenen Jahre im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführten optischen Untersuchungen.

Herr Regierungsrath Mach übersendet ferner eine Notiz von Herrn Ludwig Mach: »Über ein Röhrenniveau von variabler Empfindlichkeit«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. v. Waltenhofen übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem elektrotechnischen

Digitized by Google

Institute der k. k. technischen Hochschule in Wien von dem Privatdocenten Dr. J. Sahulka:

1. »Messung der Capacität von Condensatoren mit Wechselstrom.«
2. »Erklärung des Ferranti'schen Phänomens«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine Abhandlung des Herrn Bruno Piesch, stud. phil. in Wien: »Über den elektrischen Widerstand des Ceylongraphits.«

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup in Graz übersendet folgende sechs Abhandlungen aus dem chemischen Universitätsinstitute in Graz:

1. »Über Isomerien in der Schleimsäurereihe«, von Zd. H. Skraup.
2. »Beiträge zur Kenntniss der Albumosen«, von H. Schrötter in Graz.
3. »Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester«, von G. Pum.
4. »Über Bleitetrachlorid«, von H. Friedrich.
5. Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation«, von Carl Schuster.
6. »Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen«, von Zd. H. Skraup.

Das c. M. Herr Prof. Friedrich Becke in Prag übersendet folgende Mittheilung: »Über moleculare Axenverhältnisse«.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über die Herzthätigkeit bei einigen Evertebraten und deren Beeinflussung durch die Temperatur«.

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über einen Phasenindicator und einige mit demselben ausgeführte Messungen«.

Herr Dr. L. Kussminsky in Prag übersendet folgende Mittheilung: »Über die Wirkung periodisch veränderlicher elektromotorischer Kräfte«.

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag: »Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure«, von Franz Schranzhofer.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Bestimmung der Lösungswärme eines Salzes mittelst der Übersättigung und Theorie der Übersättigung«, von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
2. »Über Flächen concreter Krümmung«, von Dr. Emil Waelsch, Privatdocent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
3. »Über eine algebraische Theorie der Schaaren nichtadjungirter Berührungscurven, welche zu einer algebraischen Curve gehören«, von Herrn Wilhelm Weiss, Assistent an derselben Hochschule.
4. »Auflösung von Gleichungen aller Grade durch einfache arithmetische Reihen«, von Herrn Robert Brabée in Znaim.

Das w. M. Sigmund Exner überreicht eine Abhandlung von Dr. L. Réthi, betitelt: »Das Rindenfeld, die subcorticalen Bahnen und das Coordinationscentrum des Kauens und Schluckens«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner überreicht eine von Herrn Hermann Schrötter R. v. Kristelli in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über den Farbstoff des Arillus von *Afzelia* und *Ravenala madagascariensis*, nebst Bemerkungen über den anatomischen Bau der Samen«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht vier in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. »Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen«, von Dr. G. Vortmann.
2. »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (III. Abhandlung), von Dr. K. Natterer.
3. »Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren«, von Herrn Max Wechsler.

Digitized by Google

4. »Über die Darstellung von Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes«, von Herrn V. Kulisch.

Das c. M. Herr Custos Dr. Emil v. Marenzeller überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Zoologische Ergebnisse der Tiefsee-Expeditionen im östlichen Mittelmeere auf S. M. Schiff „Pola". 2. Polychäten des Grundes, gesammelt 1890, 1891 und 1892.«

Herr Dr. Hans Rabl, Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über geschichtete Niederschläge bei Behandlung der Gewebe mit Argentum nitricum.«

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent an der Lehrkanzel für Histologie der k. k. Universität in Wien, überreicht eine vorläufige Mittheilung über den feineren Bau der Thymus und deren Beziehungen zur Blutbildung, sowie über das zum Studium dieser Frage an der zoologischen Station in Neapel mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften aus dem Legate Wedl gesammelte Material.

Schliesslich überreicht der Secretär eine Abhandlung des Herrn Dr. Hugo Zapałowicz, k. u. k. Hauptmann-Auditor in Wien, unter dem Titel: »Das Rio-Negro-Gebiet in Patagonien«.

Digitized by Google

Über Isomerien in der Schleimsäurereihe

von

Prof. **Zd. H. Skraup,**

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor vielen Jahren hat Werigo[1] mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Schleimsäurediäthylester mit Acetylchlorid eine bei 177° schmelzende Verbindung entsteht, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten beim Verseifen der Tetraacetylschleimsäureester ist. Genau unter den von Werigo angegebenen Verhältnissen habe ich nun einmal einen bei 122°, das anderemal einen bei 189° schmelzenden Ester erhalten, in anderen Fällen Gemische dieser zwei Ester, welche mitunter den von Werigo angegebenen Schmelzpunkt hatten, diesen aber durch Umkrystallisiren stets bis auf 189° erhöhten.

Dass Werigo ein Gemenge in Händen gehabt hat, ist zweifellos.

Bei näherer Untersuchung gelang es, die Gewinnung beider Substanzen vom Zufall unabhängig zu machen; es stellte sich weiters heraus, dass beide nicht nur isomer und von gleichem Moleculargewicht, sondern nach ihren Reactionen Tetracetylverbindungen des Schleimsäurediäthylesters sind. Beide geben mit Schwefelsäure oder Salzsäure verseift quantitativ Schleimsäure, und beide geben mit alkoholischem Ammoniak behandelt ein Mucamid, das identisch ist mit jenem, das aus Schleimsäureäthylester entsteht. Eine dunkle, sogenannte physikalische Isomerie kann nicht vorliegen, denn sie können

[1] Liebig's Annalen, 192, 195.

Digitized by Google

beide ganz unzersetzt und ohne jede Umlagerung destillirt werden.

Der eine bei 189° schmelzende entsteht vorwiegend, wenn Acetylchlorid ohne Druck und nur kurze Zeit (1 Stunde) einwirkt, der andere wiederum, wenn unter Druck auf 100° etwa 4 Stunden erhitzt wird. Der bei 189° schmelzende bildet sich ohne jede nachweisbare Beimischung des anderen Esters ausschliesslich, bei allen anderen versuchten Acetylirungsmethoden so mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und concentrirter Schwefelsäure.

Demnach hätte angenommen werden können, dass der hochschmelzende durch anhaltende Wärmezufuhr in den niedrig schmelzenden Ester übergehe, aber bei anhaltendem Erhitzen mit Eisessig ist diese Überführung ebenso wenig gelungen, als die entgegengesetzte vom niedriger zum höher schmelzenden. Da auch reines und dasselbe käufliche Acetylchlorid, das bei der Darstellung in Anwendung gekommen ist, eine Umlagerung der Ester nicht herbeiführt, bleibt keine andere Annahme übrig, als dass die bei der Acetylirung entstehende Salzsäure den bei 189° schmelzenden Ester in den bei 122° schmelzenden verwandelt, womit die Verhältnisse bei der Darstellung gut übereinstimmen. Und thatsächlich ist es auch nur durch Erhitzen mit einer Salzsäure-Eisessiglösung gelungen, aus dem hochschmelzenden Ester kleine Mengen des niedriger schmelzenden darzustellen.

Während die Verseifung mit Mineralsäuren die beiden Ester glatt in Schleimsäure rückverwandelt, sind die Verseifungsproducte bei der Behandlung mit Alkalien anders. Der quantitative Verlauf ist ein solcher, dass Nebenreactionen ausgeschlossen sind; trotzdem entsteht dabei Schleimsäure, die Werigo schon constatirt hat, nur in verhältnissmässig kleiner Menge. Das Hauptproduct sind bei beiden Estern Säuren, die amorph sind, deren Salze und sonstige Derivate auch nicht krystallisiren, die aber bestimmt mit der Schleimsäure isomer und ebenso optisch inactiv sind, wie die Schleimsäure und die Tetracetylschleimsäureäthylester. Wahrscheinlich entstehen aus beiden Estern je zwei Säuren, die durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze unterschieden sind.

Digitized by Google

Eine Rückverwandlung dieser Säuren in Schleimsäure durch Erhitzen ihrer Kalksalze mit Wasser oder mit Chinolin ist nun auch nicht gelungen, und all diese eigenthümlichen Verhältnisse machen eine Erklärung sehr schwierig.

Dass die Schleimsäure stets nur ein und denselben Äthylester liefert, ist durch specielle Versuche sichergestellt worden, es liegt also gar kein Grund vor, anzunehmen, dass dieser nicht von der Schleimsäure sich ableitet. Wenn nun dieser zwei ganz verschiedene Tetracetylester gibt, die aber doch wieder vollständig und schon in der Kälte in Schleimsäure zurückgeführt werden können, so ist weder eine structurchemische, noch eine Umlagerung wahrscheinlich, welche die Asymmetrie der Kohlenstoffatome verändern würde. Viel wahrscheinlicher ist es, dass blosse Drehungen der Kohlenstoffatome eintreten, in dem Sinne, wie V. Meyer sie ursprünglich zur Erklärung der Isomerien bei den Benziloximen angenommen hat.

Von allgemeinerem Interesse ist auch die Thatsache, dass Wärmezufuhr die beiden Ester nicht in einander überführen kann, während die Umwandlung des höher schmelzenden in den niederer schmelzenden durch einen Process (Einwirkung von Salzsäure) zweifellos ist, bei welchem auch eine structurchemische Veränderung vor sich geht. Es liegen hier ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei dem Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure, die, wie ich vor zwei Jahren gezeigt habe, auch nicht gut anders als durch die katalytische Wirkung structurmässig verlaufender Processe erklärt werden kann.

Darstellung der Ester.

Der Schleimsäureäthylester ist nach der Vorschrift von Malagutti gewonnen worden. Im Durchschnitt war von ihm nach etwa 24—36 Stunden ungefähr das Gewicht der verwendeten Schleimsäure ausgefallen. Den Schmelzpunkt des reinen Esters fand ich bei 172°, während er in den Lehrbüchern mit 158° angegeben ist.

Aus der dunklen, schwefelsäurehältigen Mutterlauge der ersten Krystallisation fällt nach wochenlangem Stehen eine meist nicht unbeträchtliche zweite Krystallisation aus, die nach ihrem Schmelzpunkt und der Löslichkeit in kochendem Alkohol

Digitized by Google

(1 : 12·5) identisch mit der ersten ist. Auch aus den bei der Reinigung abfallenden alkoholischen Mutterlaugen konnte der Ester nie anders als mit den angegebenen Eigenschaften gewonnen werden.

Man kann ihn übrigens noch in einer anderen Art, nämlich so wie den Zuckersäureester durch Einleiten von Salzsäuregas in die Suspension von schleimsaurem Kalk in der drei- bis vierfachen Menge Alkohol abscheiden. Die anfänglich gallertartige Abscheidung geht beim Stehen über Nacht in gut ausgebildete, blendend weisse Krystalle über, welche mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet für die Formel

$$[C_6H_8O_8(C_2H_5)]_2 + CaCl_2$$

gut stimmende Zahlen geben.

1) 0·3348 *g* gaben 0·1588 *g* AgCl.
2) 0·3650 » 0·1744 »
3) 0·3733 » 0·0370 CaO.

	Gefunden			Berechnet für $[C_6H_8O_6(CM_5)_2] + CaCl_2$
	1	2	3	
Cl	11·73	11·80	—	11·04
Ca	—	—	6·96	6·22

Mit sehr wenig Wasser verrieben backen sie zusammen, und indem das Chlorcalcium in Lösung geht, krystallisirt der freie Ester aus. Bei vorsichtigem Wasserzusatz und Waschen ist die Ausbeute recht befriedigend und die Substanz gleich vollständig rein. Dieser Ester ist, ob das Einleiten der Salzsäure bei erhöhter Temperatur oder unter Kühlung mit Eis erfolgt, immer ganz identisch mit jenem, den die Vorschrift von Malagutti liefert. Ein isomerer Schleimsäureäther braucht also nicht angenommen zu werden.

Zur Gewinnung der Acetylderivate ist eine Reinigung des Äthyläthers ganz überflüssig. Es genügt, wenn man die durch Waschen mit Alkohol von der schwefelsäurehältigen Mutterlauge vollständig befreite Krystallisation zur Acetylirung verwendet. Es wurde aber selbstverständlich festgestellt, dass man mit ganz reinem Äthylester weder quantitativ noch qualitativ andere Producte erhält.

Digitized by Google

I. Darstellung des α-Tetracetylschleimsäurediäthylesters.

(Schmelzpunkt 189°.)

10 Theile des Äthylesters werden mit 16 Theilen Acetylchlorid unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der Kolbeninhalt wird allmälig dicker, die Salzsäureentwicklung mässiger und nach etwa einer Stunde ist sie nahezu beendet. Die erkaltete Masse wird mit Äther angerührt, verrieben und gewaschen, noch feucht mit etwa dem doppelten Gewicht Aceton übergossen, nach etwa einstündigem Stehen wieder abgesaugt und gewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt, der in der Kälte sehr wenig (etwa 4%), kochend sehr leicht (fast sein halbes Gewicht) löst. In der Regel ist die Krystallisation sofort, jedenfalls aber nach einem zweiten Umkrystallisiren, rein.

Die Ausbeute der mit Äther gewaschenen Rohsubstanz beträgt bis 130% vom Äthylester. Aceton entzieht in der Regel nur wenige Procente.

Erhitzt man etwa eine Stunde auf 100° im geschlossenen Rohr, so ist sehr häufig die Gesammtausbeute und besonders die in Aceton schwer löslicher Substanz viel geringer; es entsteht dann viel oder ausschliesslich β-Ester.

II. Darstellung des β-Esters.

(Schmelzpunkt 122°.)

Dieser bildet sich neben dem α-Ester bei der Acetylirung mit Chloracetyl immer und geht wegen seiner leichten Löslichkeit in Aceton in dieses über. Er ist Hauptproduct, wenn man die Einwirkung von Acetylchlorid auf vier Stunden verlängert, besonders wenn man unter Druck auf 100° erhitzt. Ist das Erhitzen am Rückflusskühler vorgenommen worden, so verfährt man ganz so wie zuvor, nur nimmt man etwa die dreifache Menge Aceton zur Trennung.

Dieses wird nach dem Filtriren im Wasserbad vollständig abdestillirt und der ölige Rückstand noch heiss mit ungefähr dem gleichen Gewicht kochenden Alkohol vermischt. Nach dem Erkalten sind zu blätterigen Aggregaten vereinigte Nädelchen auskrystallirt. Durch Behandlung mit zur Lösung unzureichendem Aceton scheidet man etwas α-Ester ab und wiederholt die

Digitized by Google

früheren Operationen. Die Mutterlaugen abdestillirt, scheiden meist erst nach langem Stehen spärliche Krystallisationen ab, die mit niedriger schmelzenden Producten stark verunreinigt sind und aus Alkohol umkrystallisirt nur wenig von reinem β-Ester liefern.

Wurde unter Druck erhitzt, so lässt man die geöffneten Röhren etwa 24 Stunden ruhig stehen. Die Krystallisation, die erst in dem Masse eintritt, als aus dem öligen Rohrinhalte die gelöste Salzsäure entweicht, ist dann so gut ausgebildet, dass die Mutterlauge fast vollständig abgegossen werden kann, während ihre Entfernung nach gestörtem Krystallisiren etwas schwierig ist. Das mit wenig Äther gewaschene Product beträgt nie mehr als höchstens 80% vom ursprünglichen Äthylester meist 60% und ist in Aceton bis auf 4—6% völlig löslich.

Um den Einfluss anderer Methoden der Acetylirung auf das relative Verhältniss der Ester festzustellen, wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat beziehlich concentrirter Schwefelsäure versucht.

5 *g* Ester, 50 *g* Anhydrid und 10 *g* geschmolzenes Acetat wurden über Nacht stehen gelassen, dann zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied die vom auskrystallisirten Natriumacetat abgegossene Lösung mit Wasser vermischt 5 *g* Krystalle ab, die mit Aceton behandelt nur sehr wenig abgaben, dann aus Eisessig krystallisirt bei 189° schmolzen. Die Acetonlösung fractionell eingedampft gab bis zum letzten Tropfen wieder nur den α-Ester.

5 *g* Ester mit 20 *g* Anhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen wandelten sich nach etwa achttägigem Stehen gleichfalls vollständig in den α-Ester um, und war durch Aceton auch nicht die Spur β-Ester nachzuweisen. Dasselbe war zu beobachten, als die Acetylirung bei Wasserbadwärme vor sich ging.

Der α-Ester ist in allen Lösungsmitteln viel schwieriger löslich als der β-Ester. Er braucht zur Lösung etwa 7 Theile kaltes Chloroform, etwa 30 Theile siedenden Alkohol, 50 Theile kaltes Benzol.

Der β-Ester löst sich in etwa 3 Theilen Aceton in der Kälte, seine kaltgesättigte Chloroformlösung wird durch Alkohol

Digitized by Google

gefällt. Abgesehen von der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt unterscheiden sich die Ester noch dadurch, dass die α-Verbindung mit alkoholischem Ätzkali, Ätznatron und Ammoniak übergossen, bloss unter schwacher Gelbfärbung, die β-Verbindung unter Braunfärbung reagirt. Concentrirte Schwefelsäure löst beide in der Kälte leicht und unzersetzt. Sie sind in Äther sehr schwer, fast nicht in Wasser und Natriumcarbonat löslich.

Die gesättigten Lösungen beider Ester in Chloroform mit dem 2 *dm*-Rohr im Lippich'schen Halbschattenapparat geprüft, erwiesen sich als vollständig inactiv. Der Schmelzpunkt des α-Esters liegt bei 189°, der des β-Esters bei 122°. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sich der letztere viel mehr als der erste.

Die Ester verlieren im Vacuum oder bei 100° getrocknet nicht an Gewicht.

α-Ester.

1) 0·2308 *g* gaben 0·4271 *g* CO_2 und 0·1308 *g* H_2O.
2) 0·2127 » 0·3878 » » 0·1211 »
3) 0·1693 » 0·3056 » » 0·0929 »
4) 0·2341 » 0·4266 » » 0·1229 »

β-Ester.

1) 0·2341 *g* gaben 0·4266 g CO_2 und 0·1229 *g* H_2O.
2) 0·1688 » 0·3120 » » 0·0847 »
3) 0·2308 » 0·4271 » » 0·1308 »
4) 0·2127 » 0·3878 » » 0·2111 »

Gefunden							
α-Ester				β-Ester			
1	2	3	4	1	2	3	4
49·75	49·72	49·17	49·69	49·69	50·40	49·75	49·72
6·29	6·32	6·09	5·83	5·83	5·56	6·29	6·32

Berechnet für $(CO_2C_2H_5)_2(CHO.C_2H_3O)_4$

49·76
5·99

Die Elementaranalysen erfolgten im langen Bajonnetrohr. Mit offenem Rohr erhielt ich stets zu niedrige Kohlenstoff-

Digitized by Google

zahlen; die einzig brauchbare Analyse, nach Lippmann-Fleissner ausgeführt, ist unter α-Ester 3) aufgenommen.

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach Raoult mit Benzol als Lösungsmittel mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen waren beim β-Ester nur zwei, beim α-Ester gar nur eine Bestimmung ausführbar.

	Substanz	Benzol	Depression	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
α-Ester.....	0·2236 *g*	15·673 *g*	0·185°	408	434
β-Ester.. ..	0·2415	15·044	0·210	404	434
	0·4611	15·044	0·410	398	434

Acetylbestimmungen geschahen nach drei Methoden.

1. Titration mit KOH.

Die Substanz in dem 40-fachen Gewicht Alkohol heiss gelöst wird unter gelindem Sieden allmälig mit mehr als der berechneten Menge Zehntellauge vermischt und etwa 1 Stunde erhitzt. Bei vorsichtigem Zusatz tritt Abscheidung von krystallisirtem Ester nicht ein. Die Lösungen werden gelb, besonders stark die des β-Ester, doch kann Phenolphtaleïn als Indicator beim Zurücktitriren mit Zehntelsäure dienen.

α-Ester. 0·5727 *g* verbrauchten 83·22 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
β-Ester. 0·6192 » 86·8 $^1/_{10}$ »

	Berechnet für 6 Mol. KOH (Tetracetylester)	Gefunden α	Gefunden β
KOH	77·4%	81·4%	78·4%

2. Wägung des Kaliumacetats.

Werigo hat mit seinem bei 177° schmelzenden Gemenge, das wesentlich α-Ester enthalten haben muss, die Bestimmung schon ausgeführt; ich habe desshalb nur den β-Ester untersucht.

0·9740 *g* gaben 0·8385 *g* $KC_2H_3O_2$.

	Berechnet für 4 Acetyl	Berechnet für 3 Acetyl	Gefunden
$KC_2H_3O_2$....	90·2%	75·2%	87·5%

Digitized by Google

3. Verseifung mit Schwefelsäure und Titration der flüchtigen Säure.

Die in concentrirter Schwefelsäure gelösten Ester werden beim Erwärmen verseift, indem Dunkelfärbung eintritt. Letztere wird vollständig vermieden, wenn man früher etwas Wasser zufügt. Geschieht dies langsam, so vermeidet man das Ausfallen unveränderten Esters, und kann man dann durch Einblasen von Wasserdampf die abgespaltene Essigsäure übertreiben.

α-Ester. 0·5379 *g*. Das Destillat braucht 48·18 *cm*³ $^1/_{10}$ KOH.
β-Ester. 0·5873 » » » 50·5 $^1/_{10}$ »

	Berechnet für		Gefunden	
	4 Acetyl	3 Acetyl	α	β
KOH.....	51·6%	42·8%	50·1%	48·1%[1]

Die ausgeführten Acetylbestimmungen geben zwar keine sehr scharfen Zahlen, lassen aber nichtsdestoweniger erkennen, dass beide Ester vier Acetylgruppen neben zwei Äthylresten enthalten. Infolge dessen ist eine Structurverschiedenheit so gut wie ausgeschlossen. Man müsste denn annehmen, dass in dem einen Ester zwei Carbonyle, $\overset{|}{\underset{|}{C}} = O$, vorhanden sind, also die normalen Bindungen, in dem anderen aber die beiden Carbonylsauerstoffatome mit beiden Carbonylkohlenstoffen in Verbindung ständen:

$$C_2H_5O - \overset{\overset{\text{———O———}}{|}}{\underset{\underset{\text{———O———}}{|}}{C}} - (CHOC_2H_3O)_4 - \overset{|}{\underset{|}{C}}OC_2H_5$$

Versuche der Umwandlung der Ester ineinander.

Bei der Darstellung mit Acetylchlorid entsteht bei kürzerer und gemässigter Einwirkung vorwaltend der α-Ester, sonst hauptsächlich der β-Ester. Darum ist es zweifellos, dass der erste im Laufe des länger andauernden Processes in den anderen übergeht. Diese Umlagerung ist aber bestimmt nicht eine Folge andauernder Wärmezufuhr.

---

[1] Mit den Wasserdämpfen ging eine Spur unverseifter Substanz über, darum wohl die Differenz.

Digitized by Google

Je 0·5 *g* beider Ester wurden mit 3 *cm*³ Eisessig 2½ Stunden auf 140° erhitzt. Der α-Ester war nach dem Erkalten fast vollständig und unverändert auskrystallisirt. Die Mutterlauge, eingedunstet und mit kaltem Aceton behandelt, hinterliess Krystalle vom Schmelzpunkt 185°, das Aceton verdunstet einen krystallinischen Rückstand vom Schmelzpunkt 187°. Es ist also keine Umlagerung eingetreten. Der β-Ester war nach dem Erkalten in Lösung, zur Trockene gebracht, schied er, durch Aceton in Fractionen geschieden, ausschliesslich solche vom Schmelzpunkt 119—120° ab.

Es tritt also beim Erhitzen der Lösungen der Ester auf eine Temperatur, die viel höher liegt, als die der Darstellung, keine Umwandlung ein.

Dasselbe lässt sich bei der Destillation wahrnehmen. Beide Ester lassen sich auch bei gewöhnlichem Luftdruck destilliren, wenn man rasch erhitzt. Der α-Ester zersetzt sich dabei aber nur merklich, der β erheblicher. Die fast ungefärbten Destillate erstarren leicht, besonders das aus α. Es liess sich aber weder bei α noch bei β ein Übergang in das Isomere constatiren, als fractionell mit Aceton getrennt wurde.

Anderseits zeigte sich, dass auch das bei der Darstellung überschüssig angewendete Acetylchlorid auf die Umlagerung nicht von Einfluss sein könne. Denn sowohl der α als auch der β mit etwa dem doppelten Gewicht Acetylchlorid 4 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, bleiben vollständig unverändert, ob durch sorgfältiges Ausfractioniren gereinigtes Chloracetyl oder das zur Darstellung verwendete Handelsproduct genommen wird. Damit ist auch festgestellt, dass die verhältnissmässig geringen Verunreinigungen, die in dem käuflichen Präparat nachgewiesen wurden, ohne Einfluss sind.

Schliesslich wurde noch untersucht, ob die bei der Darstellung auftretende Salzsäure eine Umwandlung bewirken könne und zu diesem Behufe der α-Ester mit Eisessig erhitzt, der mit Salzsäure unter Kühlung gesättigt war. Bei einem Mengenverhältniss, das für 1 Mol. Ester 4 Mol. Salzsäure entspricht, war das Acetylproduct nach vierstündigem Erhitzen auf 100° vollständig gelöst, der frühere Druck im Rohre verschwunden und nach dem Eindampfen hinterblieb eine amorphe,

Digitized by Google

auch in Wasser leicht lösliche Verbindung, die in das Kalksalz übergeführt, wenig schleimsaures Calcium abschied und auch nicht krystallisirte.

Als bloss 1 Mol. HCl genommen und nur $2^1/_2$ Stunden auf 100° erhitzt wurde, war etwa die Hälfte des erhitzten Esters nach dem Erkalten auskrystallisirt. Die Hauptmenge desselben war unveränderter α-Ester, Aceton entzog aber diesmal nicht unbedeutende Mengen einer viel leichter löslichen Substanz, die ganz so wie der β-Ester krystallisirte, auch ungefähr bei derselben Temperatur sich verflüssigte, aber der kleinen Mengen halber nicht rein darzustellen war. Dieses Ergebniss stimmt mit den bei der Darstellung gemachten Beobachtungen überein, die dahin lauten, dass die Menge des β-Esters unter Verminderung der Gesammtausbeute steigt, wenn die Reaction länger dauert, und besonders dann, wenn die Salzsäure verhindert ist zu entweichen.

Verseifung der Ester mit Mineralsäuren.

Wird die Acetylbestimmung mit Schwefelsäure vorgenommen, so krystallisirt, wenn der Destillationsrückstand einige Tage steht, Schleimsäure nahezu quantitativ aus. In den Lehrbüchern wird ihr Schmelzpunkt unrichtig angegeben, ganz reine Schleimsäure, die aus wiederholt umkrystallisirtem Natriumsalz durch Ausfällen mit Salzsäure abgeschieden wird, schmilzt unter heftiger Gasentwicklung erst bei 225° und bräunt sich erst kurz vor dem Schmelzen. Denselben Schmelzpunkt habe ich allgemein wahrgenommen.

Gleichfalls glatt entsteht Schleimsäure beim Erhitzen mit Salzsäure. Da die festen Ester schwierig angegriffen werden, löst man sie kochend in der vierfachen Menge Eisessig, fügt am Rückflusskühler allmälig das vierfache Gewicht concentrirter Salzsäure und dann dieselbe Menge Wasser zu. Wird langsam eingetropft, kann das Auskrystallisiren von Ester leicht vermieden werden. Nach dreistündigem Kochen eingedampft, hinterbleiben sandige Krystalle, die an Aceton so gut wie nichts abgeben, die mit etwa dem zehnfachen Gewicht Wasser gekocht, fast ungelöst bleiben, und in das Natriumsalz verwandelt und aus diesem abgeschieden, den Schmelzpunkt der Schleim-

Digitized by Google

säure, sowie ihre sonstigen Eigenschaften besitzen. Die wässerige Auskochung verdunstet, hinterlässt einen geringen Rückstand, der gleichfalls bloss Schleimsäure ist, kurz, es ist nur diese nachweisbar.

Um festzustellen, ob primär eine andere Säure frei wird, die aber bei der Siedetemperatur in Schleimsäure übergeht, sind beide Ester in etwa dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis gelöst worden. Die Lösungen blieben, um Wasseranziehung zu ermöglichen, an freier Luft oder in einer Glocke über Wasser stehen. Allmälig krystallisirte auch hier Schleimsäure aus.

Mit dem α-Ester sind die Versuche eingehender ausgeführt worden.

Unter letzteren Verhältnissen scheidet sich sehr viel unveränderter Ester aus, Natriumcarbonat entzieht ihm eine Säure, die auf Zusatz von Eisessig als saures Natriumsalz in Form hübscher Prismen, durch Salzsäure als krystallinisches Pulver ausfällt, das wieder nichts anderes als Schleimsäure ist. Und ebenso erhält man bloss Schleimsäure, wenn die an der Luft einige Zeit gestandene Lösung, um weitere Verdünnung zu vermeiden, über Schwefelsäure und Ätzkalk gestellt wird, wobei die Reaction sich allmälig vollzieht.[1]

Der Verseifung mit Mineralsäuren nach müssten beide Ester als Derivate der gewöhnlichen Schleimsäure betrachtet werden.

Die Producte, die bei der

Verseifung mit Alkalien

entstehen, lassen das aber wieder zweifelhaft erscheinen.

Werigo hat angegeben, dass bei dieser Schleimsäure entsteht. Das ist richtig, aber Schleimsäure ist nicht das Hauptproduct. Verfährt man genau so, wie er angegeben hat, so sieht

---

[1] In einem Versuche waren aus 2·600 *g* Ester 0·802 *g* Schleimsäure ausgefallen; das Filtrat, kochend abdestillirt und nach genügender Concentration mit Wasserdampf destillirt, gab nur mehr sehr wenig Essigsäure (0·1686 *g*) und schied plötzlich den Rest Schleimsäure ab. Die angegebene Menge Essigsäure ist so gering, dass man kaum annehmen kann, es wäre Monoacetylschleimsäure in Lösung geblieben, die später bei der Destillation verseift wurde.

Digitized by Google

man, dass das in Alkohol unlösliche Salz nur zum kleinen Theile schleimsaures Salz ist, die Hauptmenge ist in Wasser und auch verdünntem Alkohol leicht löslich und scheidet mit Säuren vermischt höchstens Spuren von Schleimsäure ab.

Die feinzerriebenen Ester wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Ätznatronlösung übergossen, wobei Erwärmung eintrat (20 *g* Ester, 12 *g* NaOH in 180 Alkohol). Der β-Ester ist schon nach etwa 24 Stunden in ein bräunlichgelbes Pulver verwandelt und auch der Alkohol intensiv braungelb gefärbt.

Beim α-Ester sind zur vollständigen Umsetzung mehrere Tage nöthig; auch hier tritt Färbung ein, doch weniger intensiv. Ob die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, oder unter Kühlung mit Eis, hat auf den Verlauf keinen merklichen Einfluss. Maassanalytische Bestimmungen zeigten, dass fast genau die für sechs Moleküle berechnete Menge Kaliumhydroxyd in Reaction tritt.[1]

Das umgewandelte Pulver wird abgesaugt, wiederholt in sehr wenig Wasser gelöst und mit viel absolutem Alkohol wieder ausgefällt, schliesslich nur so lange Weingeist zugefügt, als sich Kryställchen und noch nicht Öltröpfchen abscheiden. Das Ungelöste ist schleimsaures Natron, das durch vorsichtiges Waschen mit verdünntem Weingeist von der Mutterlauge getrennt wird.

Das Filtrat wird heiss mit einer warmen Lösung von Bleizucker unter Vermeidung eines zu grossen Überschusses ausgefällt, der reichliche lichtbraune Niederschlag mit Wasser vollständig ausgewaschen, im Wasser fein vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. In dem Filtrat vom Bleiniederschlag war ausser Natriumacetat nichts anderes aufzufinden.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung ist nahezu ungefärbt, beim Eindampfen färbt sie sich dunkel und aus dem

---

[1] 5 *g* α-Ester mit 50 cm^3 alkoholischer Natronlauge, von der 1 cm^3 = = 1·6 cm^3 N.KOH war. Nach beendeter Reaction filtrirt, Filtrat auf 200 cm^3. 50 davon mit $^1/_{10}$ Oxalsäure titrirt, von der 19·2 cm^3 nothwendig waren. Unverbraucht sind also 7·8 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH, während die Theorie 6·8 erfordert. Beim β-Ester war unter ganz denselben Verhältnissen schliesslich 4·4 cm^3 $^1/_{10}$ NaOH unverbraucht.

Digitized by Google

syrupösen Rückstand krystallisirt nichts aus; ebenso erfolglos waren die Versuche, gut krystallisirte Salze darzustellen. Sie wurde auf Kalksalze verarbeitet. Mit vollständig alkalifreier, sehr dünner Kalkmilch wurde genau neutralisirt, dabei fiel ein flockiger, hellgelber Niederschlag *A* aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat von diesem wurde sodann mit Alkohol vermischt, so lange die Fällung sich noch vermehrte, hiezu war etwa das $1^1/_2$-fache Volum nöthig. Der Niederschlag *B* wurde wieder abgesaugt und mit verdünntem, dann absolutem Alkohol gewaschen.

Der Waschalkohol im Vacuum eingedampft, hinterliess wenig Rückstand, der mit Alkohol von Neuem vermischt, abermals etwas Kalksalz abschied.

Das Kalksalz *A* löst sich in verdünnter Salzsäure nur theilweise, während das Kalksalz *B* sich leicht und vollständig löst und bei wochenlangem Stehen auch klar bleibt. Das Ungelöste bei *A* ist Schleimsäure. Um diese zu entfernen, wurde *A* in der eben nothwendigen Menge fünfprocentiger Salzsäure gelöst, filtrirt und dem Filtrat die der Salzsäure entsprechende Menge von festem Natriumacetat zugefügt. Es entstand ein Niederschlag, der zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen wurde.

Die beiden Ester zeigen in der Art ihrer Producte wenig Unterschied, aus beiden wird als Natriumsalz 28—29% der theoretischen Menge Schleimsäure abgeschieden. Das Kalksalz *A* beträgt bei beiden weniger wie das *B*, und besonders ist dies bei dem α-Ester der Fall, der von *A* so wenig lieferte, dass nicht einmal eine vollständige Analyse möglich war.

Das Kalksalz *A* ist in Wasser viel schwieriger löslich als das *B*. Letzteres (aus β) löst sich in etwa 50 Theile, das andere in fast 200 Theilen Wasser. Das Kalksalz *B* aus α löste sich erst in 120 Theilen Wasser.

Ob die Kalksalze einheitlich sind, kann natürlich nicht behauptet werden, sicher ist nur, dass sie mit dem Salz der Schleimsäure nicht identisch sind, aber die Zusammensetzung dieselbe ist. Sie enthalten Krystallwasser, das schwierig durch Trocknen zu entfernen ist; desshalb wurden sie im lufttrockenen Zustande analysirt.

Digitized by Google

Kalksalz *A* (aus β):

1) 0·2076*g* gaben 0·0932*g* $CaSO_4$.
2) 0·2566 » 0·1925 CO_2, 0·1050*g* H_2O und 0·0869*g* $CaCO_3$.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_8Ca + 3H_2O$
	1	2	
C	—	24·53	23·84
H	—	4·54	4·63
Ca	13·19	13·54	13·24

Kalksalz *B* (aus β):

1) 0·2367*g* gaben 0·1920*g* CO_2, 0·0948*g* H_2O und 0·0810*g* $CaCO_3$.
2) 0·2418 » 0·1098 $CaSO_4$.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_8 + 2H_2O$
	1	2	
C	26·22	—	25·35
H	4·45	—	4·29
Ca	13·69	13·35	14·08

Kalksalz *B* (aus α):

1) 0·2478*g* gaben 0·1941*g* CO_2, 0·0989*g* H_2O und 0·0897*g* $CaCO_3$.
2) 0·2750 » 0·0564 CaO.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_8 + 2H_2O$
	1	2	
C	25·70	—	25·35
H	4·43	—	4·29
Ca	14·48	14·64	14·08

Die kalkgesättigten Lösungen der Salze *B* (aus α und β) geben folgende Reactionen:

	Salz aus α-Ester	Salz aus β-Ester
Chlorbaryum	Flockige Fällung, die allmälig dichter wird.	
Silbernitrat	Lichtgelbe Fällung, wird beim Stehen wenig dunkel	Lichtgelbe Fällung, wird beim Stehen ziemlich dunkel
Kupferacetat	grünlichgraue Flocken	
Kadmiumnitrat	dichte, fast weisse Flocken	
Bleizucker	ebenso	

Digitized by Google

	Salz aus α-Ester	Salz aus β-Ester
Zinkchlorid	direct keine Fällung, erst nach sehr langem Stehen Flocken	
Silbernitrat, dann Ammoniak	die Niederschläge sind in Ammoniak schwierig löslich beim Kochen	
	schwache	starke Reduction
Fehling'sche Lösung	beim Kochen schwache	starke Reduction

Die Lösungen beider Salze *B* in verdünnter Salzsäure sind optisch inactiv. Je 1 *g* wurde mit wenig Salzsäure gelöst und auf 15 cm^3 verdünnt, im 10 *cm*-Rohr geprüft. Die Ablenkung betrug bloss 0·007°, beziehungsweise 0·001°. Nach 12-stündigem Stehen war keine Veränderung eingetreten.

Versuche, krystallisirte Acetylverbindungen oder Äthylester darzustellen, blieben bisher vergeblich.

Die

Einwirkung von Ammoniak und Benzylamin

ist hauptsächlich desshalb untersucht worden, um festzustellen, ob aus den Estern bei Reactionen, die nur einen Theil der in das Molekül der Schleimsäure getretenen Radicale austauschen, verschiedene oder untereinander identische Substanzen gebildet werden.

Gesättigtes alkoholisches Ammoniak greift in der Kälte ungleich rasch an, den β-Ester unter vorübergehender Lösung und Braunfärbung viel leichter wie den α-Ester, der erst nach langem Stehen und ohne besondere Färbung vollständig in Reaction getreten ist. In der Hitze ist die Einwirkung viel rascher beendet, aber auch hier beim α-Ester langsamer und von geringerer Färbung begleitet.

Die Reactionsproducte sind ziemlich zahlreich, vielleicht untereinander nicht identisch, doch schwer zu reinigen. Mit aller Bestimmtheit konnte bloss festgestellt werden, dass nicht nur in der Hitze, sondern auch in der Kälte aus beiden Estern ein Amid entsteht, das nach Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung identisch ist mit dem Schleimsäureamid, das aus dem Schleimsäureäthyläther entsteht. Es

Digitized by Google

bildet, aus heissem Wasser krystallisirte scharfkantige, flächenreiche, mikroskopische Prismen, und schmilzt unter Gasentwicklung bei 237—240°, nachdem bei 220° Bräunung eingetreten ist.

Amid aus α-Ester. 0·1679 *g* gaben 0·2154 *g* CO_2 und 0·0947 *g* H_2O.
Amid aus β-Ester. 0·1568 » 0·1996 » » 0·0797 »

	Berechnet für $(CONH_2)_2CHOH)_4$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	34·61	34·87	34·71
H	5·76	6·25	5·64

Ein ausgesprochen verschiedenes Verhalten zeigen beide Ester gegenüber Benzylamin. 2 *g* β-Ester in 10 *g* Alkohol heiss gelöst, rasch abgekühlt und zum Krystallbrei 1 cm^3 Benzylamin (2 Mol.) zugefügt, ging unter sofortiger Gelbfärbung ziemlich rasch in Lösung. Nach etwa drei Stunden haben sich neuerdings Krystalle abgesetzt, die sich beim Schütteln vermehren und dann ist die alkalische Reaction so gut wie verschwunden.

Die Krystalle sind stickstoffhältig, schmelzen bei 182° bis 184°, auch wenn sie umkrystallisirt wurden.

Nach ihrer Zusammensetzung ist bloss eine Äthoxylgruppe durch Benzylamin eliminirt worden, sie sind demnach der Äthyläther der Tetracetylbenzylaminsäure.

0·1787 *g* gaben 0·3601 *g* CO_2 und 0·0969 *g* H_2O.
0·2120 » 5·6 cm^3 N bei 21° und 735·8 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $CONHCH_2C_6H_5.(CHOC_2H_3O)_4CO_2C_2H_5$
C	54·96	55·75
H	6·02	5·88
N	2·90	2·82

Aus ihrer alkoholischen Mutterlauge lässt sich mit Äther ein gelbes Öl ausschütteln, das jedenfalls das Hauptproduct ist, vielleicht das Tetracetyldi-Benzylschleimsäureamid; es konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Als 2 *g* α-Ester unter ganz denselben Bedingungen nur in Anilin anstatt in Alkohol gelöst, mit Benzylamin in Reaction

Digitized by Google

kam, setzten sich allmälig Krystalle des unveränderten Esters ab, die alkoholische Mutterlauge gab noch weitere Mengen und Äther extrahirte ein Öl, das dem vorhin beschriebenen ganz ähnlich ist. Eine gemischte Verbindung scheint dieser also nicht zu bilden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schleimsäureäthylester.

Um festzustellen, ob auch bei Eintritt anderer Säureradicale isomere Ester entstehen, wurde der Äthylester bei Wasserbadwärme mit der theoretischen Menge und mit überschüssigem Benzoylchlorid mit und ohne Druck erhitzt. Es wurden auch zwei verschiedene Ester isolirt, von denen der eine in Alkohol leicht lösliche bei 124°, der andere schwer lösliche bei 172° schmilzt. Der zweite entsteht in der Regel bei Anwendung theoretischer Mengen, der andere bei einem Überschuss von Benzoylchlorid, doch ist das nicht immer sicher.

Isomere Verbindungen liegen aber nicht vor. Die niedriger schmelzende enthält zwar vier, die höher schmelzende bloss zwei Benzoyl, wie die wenn auch nicht scharf stimmenden Analysen zeigen.

Ester, Schmelzpunkt 124°:

1) 0·2303*g* gaben 0·5501*g* CO_2 und 0·0975*g* H_2O.
2) 0·1757 » 0·4215 » » 0·0753 »

	Gefunden		Berechnet für	
	1	2	Tribenzoyl-	Tetrabenzoylester
C	65·15	65·37	64·35	66·86
H	4·70	4·76	5·19	4·98

Ester, Schmelzpunkt 174°:

1) 0·1443*g* gaben 0·3180*g* CO_2 und 0·0759*g* H_2O.
2) 0·2021 » 0·4516 » » 0·1067 »

	Gefunden		Berechnet für Dibenzoylester
	1	2	
C	60·10	60·84	60·77
H	5·84	5·86	5·48

Digitized by Google

Tetracetylschleimsäure.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass der Schleimsäureäthylester in isomeren Modificationen nicht zu bestehen scheint. Solche, die zwei Tetracetylschleimsäureester, bilden sich aber, wenn in ihm vier Acetyle eintreten. Um festzustellen, ob gerade dieser Eintritt dominirenden Einfluss hat, wurde untersucht, ob nicht schon die Tetracetylschleimsäure in mehreren Formen auftreten kann, indem die Schleimsäure in verschiedener Art acetylirt wurde.

Meine Beobachtungen machen jenes mehr als zweifelhaft, ich führe sie an, da ich zu ganz anderen Resultaten gekommen bin als H. Maquenne.

Schleimsäure gibt mit Chloracetyl erhitzt, auch im Einschmelzrohr bei 100° erhitzt, kein krystallisirtes Acetylproduct, ein solches war auch nicht nach Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu isoliren. In letzterem Falle resultirten amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Producte.

Dagegen tritt mit Anhydrid leicht Acetylirung ein, wenn man, wie schon Maquenne angegeben hat, unter Zufügung mit Chlorzink erhitzt, oder, wie ich fand, mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure verläuft die Reaction im Verlaufe mehrerer Tage auch in der Kälte.

5 *g* Säure mit 25 *g* Anhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, sind nach zwei Minuten zum grossen Theil, nach einer guten Viertelstunde völlig gelöst und nach dem Erkalten ist ein Krystallmehl ausgefallen, das mit etwas Eisessig gewaschen, fast völlig weiss ist. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, der in der Hitze ungefähr $^1/_7$ seines Gewichtes löst, steigt der Schmelzpunkt bis auf 242—243°, dann nicht mehr.

Die grossen, wasserklaren Prismen verwittern beim Liegen an der Luft sehr leicht, noch rascher im Vacuum.

0·2587*g* Trockensubstanz gaben 0·4227*g* CO_2 und 0·1141*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für Tetracetylschleimsäure
C	44·56	44·44
H	4·89	4·76

Digitized by Google

Der Trockenverlust war sehr verschieden, je nachdem die Substanz aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt wurde:

1) Aus Alkohol: 0·2205*g* rasch abgepresst, verloren bis 105° getrocknet 0·0434*g*.
2) Aus Wasser: 0·2450*g* rasch abgepresst, verloren bis 105° getrocknet 0·0229*g*.

Es scheint, dass die Trockensubstanz je zwei Moleküle des Lösungsmittels aufnimmt.

Trockenverlust		Berechnet für	
1	2	2 Mol. Alkohol	2 Mol. H_2O
19·68	9·34%	19·57	8·69

Die späteren Analysen machen die Aufnahmen von Krystallalkohol evident.

Die Eigenschaften der beschriebenen Tetracetylschleimsäure sind wesentlich verschieden von der, die Maquenne unter Zuhilfenahme von Chlorzink dargestellt hat; diese aus Alkohol krystallisirt, verliert beim Trocknen die für zwei Moleküle H_2O berechnete Menge und schmilzt bei 266° (corr.).

Als die Acetylirung nach Maquenne vorgenommen wurde, entstand aber eine acetylirte Säure, die wieder bei 243° schmolz und die aus Alkohol krystallisirt, zwei Moleküle Krystallalkohol enthielt.

0·1533*g* rasch zwischen Papier getrocknet, gaben 0·2589*g* CO_2 und 0·0907*g* H_2O.

0·2242*g* verloren bei 105° getrocknet 0·0433*g*.

	Gefunden	Berechnet für Tetracetylschleimsäure + 2 Alkohol
C	45·99	45·95
H	6·56	6·38
CM_6O.....	19·32	19·57

0·1705*g* Trockensubstanz gaben 0·2788*g* CO_2 und 0·0763*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für Tetracetylschleimsäure
C	44·44	44·54
H	4·76	4·95

Herr Maquenne hatte die Freundlichkeit, mir die genauen Verhältnisse mitzutheilen, unter welchen er seine hochschmel-

Digitized by Google

zende Verbindung erhält, doch auch als ich diese peinlich einhielt, entstand wieder die bei 243° schmelzende. Es sei aber erwähnt, dass ein- oder das anderemal die Rohkrystallisation höher schmilzt, bei 250° etwa, nach dem Umkrystallisiren sank der Schmelzpunkt aber jedesmal, und die Suche in den Mutterlaugen nach einer höher schmelzenden Substanz blieb fruchtlos. Der Schmelzpunkt 243° muss mit dem Vorbehalt angegeben werden, dass er je nach der Schnelligkeit des Erhitzens um 1—1½ Grade höher oder tiefer gefunden werden kann.

Bei dem grossen Interesse, das eine Isomerie bei der Tetraacetylschleimsäure bieten müsste, wäre eine nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes durch H. Maquenne mit Dankbarkeit aufzunehmen.

Die Tetracetylschleimsäure ist auffallend leichter löslich in Wasser als die Schleimsäure. Diese grössere Leichtigkeit fand ich auch bei der Monoacetylschleimsäure, die zufälligerweise aus den chloracetylhältigen Mutterlaugen von der Darstellung der α- und β-Ester erhalten wurde. Nach längerem Stehen an freier Luft hatten sich Krystalle abgeschieden, die durch Behandlung mit Aceton und Eisessig von dem α- und β-Ester getrennt und dann aus Wasser umkrystallisirt wurden, das zumal in der Wärme reichlich löst. Die Verbindung schmilzt bei 198° und bildet hübsche weisse Prismen.

Sie wurde im Vacuum getrocknet.

1) 0·2560 *g* gaben 0·3484 *g* CO_2 und 0·1268 *g* H_2O.
2) 0·2273 » 0·3080 » » 0·1111 »

	Gefunden		Berechnet für Monoacetylschleimsäure + ½ aq
	1	2	
C	37·09	36·95	36·77
H	5·10	5·42	4·98

0·2651 *g* verloren beim Trocknen 0·0087 *g* = 3·46%.

Darnach müsste die lufttrockene Säure 1 Molekül Wasser enthalten, von welchem im Vacuum bloss ein halbes entweicht.

Die Untersuchung der syrupösen Säuren, die aus den beiden Tetracetylschleimsäurediäthylestern beim Verseifen mit Ätzalkalien entstehen, wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren

von

Max Wechsler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Zur Trennung der flüchtigen fetten Säuren sind im Laufe der Zeit verschiedene Methoden vorgeschlagen worden.

Liebig[1] hat die Methode der partiellen Sättigung und darauffolgenden Destillation in Anwendung gebracht, um Buttersäure von Isovaleriansäure, ferner um Essigsäure von einer oder der anderen dieser beiden Säuren zu trennen. Im ersteren Falle bleibt nach Liebig lediglich Valeriansäure als Salz im Destillationsrückstand, während Buttersäure abdestillirt; im zweiten Falle bleibt Essigsäure als Salz zurück, während die mit ihr gemengte Buttersäure oder Isovaleriansäure abdestillirt. Immer erhält man von zwei gemengten Säuren mindestens eine, sei es im Destillat, sei es im Rückstand, rein.

Liebig's Angabe in Bezug auf die Trennung der Buttersäure von der Isovaleriansäure wurde insoferne von Veiel[2] angefochten, als er in directem Widerspruche mit Liebig findet, dass nach theilweiser Sättigung der gemengten Säuren nicht Buttersäure, sondern Isovaleriansäure abdestillirt.

Fitz[3] sieht von der partiellen Neutralisation ganz ab und sucht die Trennung von Essigsäure, Buttersäure und Capronsäure durch blosse Destillation der Säuren mit Wasser zu er-

---

[1] A. 71, 355.
[2] A. 148, 163.
[3] B. 11, 42.

Digitized by Google

reichen, wobei er beobachtet, dass zuerst Capronsäure, dann Buttersäure, zuletzt erst Essigsäure übergeht. Dieselbe Methode hat Hecht[1] zur Trennung flüchtiger Fettsäuren benützt und ähnliche Resultate wie Fitz erzielt.

Erlenmeyer und Hell[2] wandten zur Trennung flüchtiger fetter Säuren die fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber an und beobachteten, dass zuerst die Salze der Säuren mit höherem Moleculargewicht sich abscheiden.

Barré[3] führte behufs Trennung die Säuren in ihre Äthylester über und trennte diese durch fractionirte Destillation.

Auf die ungleiche Löslichkeit der Bariumsalze fetter Säuren in Alkohol hat Luck[4] ein Trennungsverfahren gegründet.

Prof. Lieben hat das zuerst von Liebig angewandte Verfahren der partiellen Neutralisation und darauffolgenden Destillation oft in Anwendung gebracht und dabei beobachtet, dass die Trennung nicht so scharf ist, als Liebig angibt.

Meist wird man, wenn zwei Säuren zu trennen sind, nach einmaliger Anwendung des Verfahrens beide Säuren sowohl im Destillat, als im Rückstand auffinden, aber in der Weise vertheilt, dass die höhere Säure vorzugsweise im Destillate, die niedrigere als Salz im Rückstande enthalten ist. Modificirt man das Verfahren dahin, dass man von dem zu trennenden und vollständig neutralisirten Säuregemisch immer nur kleine Mengen Säure auf einmal freimacht und abdestillirt, oder was auf dasselbe hinauskommt, dass man dem Säuregemisch nur successive kleine Mengen Base zusetzt und die freigebliebene Säure abdestillirt, um sie dann wieder mit einer kleinen Menge Base zu destilliren, so kann man nach Lieben eine ziemlich befriedigende Trennung erreichen. Bei der ersten Operationsweise wird zuerst die höchste Säure frei gemacht und im Destillat gewonnen, dann die minder hoch zusammengesetzten, zuletzt die relativ niederste Säure. Bei dem zweiten Modus gewinnt man zunächst die niederste Säure, die als Salz im

---

[1] A. 209, 319.
[2] A. 160, 296.
[3] Compt. rend. 68, 1222.
[4] Zeitschr. für analyt. Chem., X.

Digitized by Google

Destillationsrückstand bleibt, um dann successive die nächst höheren Säuren zu gewinnen.[1]

Prof. Lieben forderte mich auf, eine systematische Reihe von Versuchen anzustellen, um die von ihm gefundene Regel, dass bei theilweiser Neutralisation immer die relativ niedersten Säuren sich zuerst binden und als Salz im Destillationsrückstand bleiben, während die relativ höchsten Säuren als freie Säuren abdestilliren, auf ihre Allgemeingiltigkeit zu prüfen und zugleich den Widerspruch zwischen Liebig's und Veiel's Angaben bezüglich der Trennung von Buttersäure und Isovaleriansäure womöglich aufzuklären.

Die von mir verwendeten Säuren wurden vor ihrer Benützung durch fractionirte Sättigung und Destillation auf ihre Reinheit geprüft. Da sich dabei herausstellte, dass das Silbersalz der ersten und letzten Fraction stets dieselbe Zusammensetzung zeigte, war der Beweis für die Reinheit der Säuren erbracht.

In den folgenden Versuchen wurden immer zwei Säuren in äquimolecularem Verhältnisse gemengt und zwar verwendete ich ungefähr 10 *g* der einen Säure und die äquivalente Menge der anderen und setzte reichlich Wasser zu. Hierauf wurde Natronlösung hinzugefügt und zwar so viel als nöthig war, um vier Fünftel der gesammten Säure zu neutralisiren. Das Gemenge wurde dann destillirt und die Destillation so lange fortgesetzt, und zwar unter gleichzeitigem Wasserzusatz, bis die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte (I. Fraction).

Hierauf wurden drei Fünftel des Säuregemenges durch Hinzufügung einer entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure wieder freigemacht und als Mittelfraction abdestillirt. Sobald die übergehende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte, wurde auch die dem letzten Fünftel entsprechende Menge Schwefelsäure hinzugefügt und auf diese Weise die letzte Fraction erhalten. Aus der ersten und letzten Fraction, die also dem ersten und letzten Fünftel der Gesammtsäure entsprechen, wurden durch Kochen mit kohlensaurem Silber Silbersalze dar-

[1] Ein Beispiel einer solchen Trennung von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure findet sich Monatsh. f. Ch., 1883, S. 62.

Digitized by Google

gestellt. Nur bei der Trennung von Essigsäure und Ameisensäure wurde die in der letzten Fraction enthaltene Ameisensäure durch Darstellung eines Bariumsalzes (statt des Silbersalzes) und durch eine Ameisensäurebestimmung nach Scala[1] nachgewiesen.

Die von mir ausgeführten Versuche ergaben nun, dass durch partielle Sättigung und Destillation schon bei fünf Fractionen in der ersten Fraction die eine, in der letzten Fraction die andere Säure nahezu rein erhalten werden kann.

I. Trennung eines Gemenges von Ameisensäure und Essigsäure.

Erste Fraction.

0·178 *g* Silbersalz lieferten 0·115 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·60	64·67

Letzte Fraction.

a) **Bestimmung nach Scala.**

Aus 20 *cm*³ des Destillates wurden 1·59 *g* Calomel erhalten, die 0·1554 *g* Ameisensäure entsprechen. Die Titration des Destillates ergab, dass dies 97·89% der in demselben enthaltenen Säure entspricht.

b) **Darstellung eines Bariumsalzes.**

0·4645 *g* Bariumsalz lieferten 0·475 *g* $BaSO_4$. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Moleculargewicht des erhaltenen Salzes mit 227, was dem Moleculargewichte des ameisensauren Bariums vollständig entspricht.

Demnach enthielt die erste Fraction nur Essigsäure, die letzte nur Ameisensäure.

---

[1] Gazz. chim. it., XX, 393.

Digitized by Google

II. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Propionsäure.

Erste Fraction.

0·124 *g* Silbersalz lieferten 0·0745 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
60·08	59·66

Letzte Fraction.

0·152 *g* Silbersalz lieferten 0·0975 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·14	64·67

Die erste Fraction enthielt lediglich Propionsäure, die letzte Essigsäure.

III. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure.

Erste Fraction.

0·307 *g* Silbersalz lieferten 0·171 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·70	55·38

Letzte Fraction.

0·138 *g* Silbersalz lieferten 0·088 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
63·77	64·67

Digitized by Google

Die erste Fraction enthielt lediglich Buttersäure, die letzte Essigsäure.

IV. Trennung eines Gemenges von Essigsäure und Isobuttersäure.

Erste Fraction.

0·146 *g* Silbersalz lieferten 0·081 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·47	55·38

Letzte Fraction.

0·1435 *g* Silbersalz lieferten 0·0925 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
64·45	64·67

Die erste Fraction enthielt lediglich Isobuttersäure, die letzte Essigsäure.

V. Trennung eines Gemenges von Propionsäure und Buttersäure.

Erste Fraction.

0·1695 *g* Silbersalz lieferten 0·0945 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·75	55·38

Letzte Fraction.

0·185 *g* Silbersalz lieferten 0·1095 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_5O_2Ag$
59·18	59·66

Digitized by Google

Die erste Fraction enthielt lediglich Buttersäure, die letzte Propionsäure.

VI. Trennung eines Gemenges von Buttersäure und Isovaleriansäure.

Erste Fraction.

0·227 *g* Silbersalz lieferten 0·122 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_4H_7O_2Ag$	$C_5H_9O_2Ag$
53·74	55·38	51·67

Letzte Fraction.

0·2035 *g* Silbersalz lieferten 0·1095 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_4H_7O_2Ag$	$C_5H_9O_2Ag$
53·8	58·38	51·67

In diesem Falle, der, wie man sieht, ganz vereinzelt steht, ist also eine Trennung nicht gelungen und weicht mein Resultat sowohl von Liebig's, wie Veiel's Angabe ab.

VII. Trennung eines Gemenges von Buttersäure und Capronsäure.

Erste Fraction.

0·216 *g* Silbersalz lieferten 0·105 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
48·61	48·43

Letzte Fraction.

0·187 *g* Silbersalz lieferten 0·103 *g* Ag.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
55·08	55·38

In der ersten Fraction war Capronsäure, in der letzten Buttersäure enthalten.

Sieht man von der einzigen bisher gefundenen Ausnahme, welche die Combination Buttersäure—Isovaleriansäure darbietet, ab, so liefern die vorstehend verzeichneten Versuchsresultate eine Bestätigung der von Prof. Lieben aufgefundenen Gesetzmässigkeit, dass nämlich bei der beschriebenen Art des Operirens die kohlenstoffreichere Säure in das erste, die kohlenstoffärmere Säure in das letzte Destillat übergeht.

Zum Schlusse bitte ich Herrn Prof. Lieben für die mir bei der Ausführung vorliegender Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank entgegennehmen zu wollen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester

von

Dr. **Gustav Pum.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf trockenes bibrombernsteinsaures Natrium haben zuerst Mulder und Hamburger[1] beschrieben. Über die Einwirkung von einem und zwei Molekülen Natriumäthylat auf den Bibrombernsteinsäureäthylester wurden seinerzeit von mir[2] Resultate veröffentlicht, die von denen der erstgenannten Verfasser abwichen. In einer späteren Abhandlung haben Mulder und Wellemann[3] einen Theil meiner Resultate bestätigt. Sie fanden, dass bei Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf den Bibrombernsteinsäureester H Br abgespalten wird sich, also ein Monobromfumarsäureester oder Monobrommaleïnsäureester bildet, während sie in der ersten Arbeit Monobromäthoxylbernsteinsäure erhielten. Bei Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat haben genannte Verfasser Äthoxylmaleïnsäureester erhalten, während ich das Reactionsproduct als Acetylendicarbonsäureester beschrieben. Im vergangenen Jahre haben nun Michael und Maisch[4] die Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester wiederholt, und fanden bloss, auf Elementaranalysen gestützt, dass sich hiebei nur Diäthoxylbernstein-

---

[1] Rec. Trav. Chim., 1882, S. 154.

[2] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

[3] Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

[4] Journ. pr. Chem., B. 46, S. 233.

Digitized by Google

säureester bildet. Die genannten Verfasser scheinen meine Arbeit[1] nur äusserst flüchtig, diejenige von Mulder und Wellemann[2] aber gar nicht gelesen zu haben. Nach beiden Arbeiten ist es sicher constatirt, dass durch Einwirkung von einem Molekül Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester HBr abgespalten wird und sich also ein Monobromfumar oder Monobrommaleïnsäureester bildet. Da die Verfasser nach meiner Angabe die Natriumäthylatlösung langsam zur Lösung des Esters fliessen liessen, so wird wohl auch früher die Hälfte (1 Molekül), als das ganze Natriumäthylat (2 Moleküle), eingewirkt und sich zuerst Monobromfumar oder Monobrommaleïnsäureeäter gebildet haben, und es lässt sich nicht gut einsehen, wie sich aus diesem Ester durch Einwirkung eines zweiten Moleküls Natriumäthylat, gleichgiltig ob HBr abgespalten oder Br durch C_2H_5O ersetzt wird, Diäthoxylbernsteinsäureester bilden soll. Es kann sich hiebei nur, wenn das Br des Monobrommaleïnsäureesters (Monobromfumarsäureesters) durch C_2H_5O ersetzt wird, Äthoxylmaleïnsäureester oder, wenn das Brom als Bromwasserstoff abgespalten wird, Acetylendicarbonsäureester bilden, und schliesslich können auch beide Processe nebeneinander verlaufen. Die bestehende Differenz zu lösen, habe ich die Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester nochmals untersucht.

Zu 60 *g* reinem, im gleichen Gewichte absoluten Alkohol (specifisches Gewicht 0·796) gelösten Bibrombernsteinsäureäthylester (Schmelzpunkt 58°) wurde eine Lösung von 8·3 *g* Natrium in absoluten Alkohol (specifisches Gewicht 0·796) langsam einfliessen gelassen. Nach Beendigung der Reaction leitete ich erst längere Zeit CO_2 ein und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade. Aus dem Rückstand wurde das Reactionsproduct durch Wasser abgeschieden, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther am Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mehrmals der fractionirten Destillation unterworfen. Der Hauptantheil zeigte bei einem Druck von 18 *mm* den Siedepunkt bei 146--150° (Metallbad 195°). Er besass keinen auffallenden Geruch, während

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

[2] Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

Digitized by Google

die kleinen Mengen des Vorlaufes einen eigenthümlichen Geruch hatten. Da dieser Körper das Ausgangsmaterial früherer Versuche bildete, so lag es mir daran genau festzustellen, welcher Zusammensetzung derselbe sei.

0·193 *g* gaben 0·396 CO_2 und 0·1205 H_2O

	Berechnet für			Gefunden
	Acetylendicarbonsäureester	Äthoxylmaleïnsäureester	Diäthoxylbernsteinsäureester	
C ...	56·46	55·54	54·96	55·95
H ...	5·89	7·42	8·39	6·93

Die gefundenen Zahlen weichen von jenen, die sich für den Diäthoxylbernsteinsäureester berechnen wesentlich ab, sie liegen zwischen jenen, die sich für den Acetylendicarbonsäureester und Äthoxylmaleïnsäureester berechnen, während die von mir früher[1] gefundenen Zahlen sehr nahe an den berechneten des Acetylendicarbonsäureesters liegen; ausserdem, da die sehr zahlreichen Analysen von Mulder und Wellemann[2] ebenfalls bedeutende Schwankungen besonders im Kohlenstoffgehalte zeigen, beschloss ich eine Bestimmung des Äthoxyls auszuführen, da der Äthoxylgehalt des Esters weit grössere Differenzen aufweist als der Kohlen- und Wasserstoffgehalt. Die Bestimmung des Äthoxylgehaltes wurde nach der Methode ausgeführt, wie sie Zeisel für die Bestimmung der Methoxylgruppen beschrieben. Nur wurde in Rücksicht auf den höheren Siedepunkt des Jodäthyls der lange Fortsatz des Kühlers weggelassen und sowohl der Kühler als auch der mit Wasser und amorphem Phosphor beschickte Geisler'sche Apparat durch Wasser von 90° auf dieser Temperatur erhalten. Zwei ausgeführte Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

1. 0·184 *g* lieferten 0·5745 AgJ.
2. 0·189 *g* lieferten 0·5995 AgJ.

	Berechnet für			Gefunden
	Acetylendicarbonsäureester	Äthoxylmaleïnsäureester	Diäthoxylbernsteinsäureester	
				1. 60·00%
C_2H_5O .	52 94%	62·60	68·32	2. 60·68%

[1] Monatshefte für Chemie, 1888, S. 411.

[2] Rec. Trav. Chim., 1888, S. 334.

Digitized by Google

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den berechneten von Acetylendicarbonsäureäthylester und Äthoxylmaleïnsäureester, und zwar näher an letzteren, während sie vom Diäthyloxylbernsteinsäureester sehr bedeutend um rund 8% abweichen. Es stellt also der untersuchte Körper ein Gemenge von Äthoxylmaleïnsäureäthylester und Acetylendicarbonsäureäthylester dar, und zwar, wie sich aus dem Äthoxylgehalte berechnet, mit einem Gehalte von 13% des letzteren. Es verläuft also die Reaction vom zweiten Molekül Natriumäthylat in verschiedenen Richtungen, indem einmal Br durch C_2H_5O ersetzt und Äthoxylmaleïnsäureester gebildet wird, ein zweitesmal durch Abspaltung von HBr Acetylendicarbonsäureester entsteht. Die Ausbeute an der einen oder anderen Substanz dürfte in weiteren Grenzen variabel sein und sowohl vom Wassergehalte des nie ganz wasserfreien absoluten Alkohols, als auch von der schnelleren oder langsameren Einwirkung des Natriumäthylates und der dadurch hervorgerufenen Reactionstemperatur abhängen. Da ich dieses Estergemenge durch Fractioniren nicht trennen konnte, so versuchte ich dasselbe zu verseifen, um eventuell die Salze der beiden Säuren zu trennen, um aus diesen die schon bekannte Acetylendicarbonsäure und die noch nicht beschriebene freie Äthoxylmaleïnsäure darzustellen, und um so eine Stütze für die aus der Äthoxylbestimmung gezogenen Schlüsse zu gewinnen. Die Verseifung, mit titrirter alkoholischer Kalilauge ausgeführt, bot anfangs mehrere Schwierigkeiten. Bei gewöhnlicher Temperatur begann dieselbe nicht oder äusserst langsam, beim Erwärmen auf dem Dampfbade trat die Reaction auch erst nach längerer Zeit, dann aber unter Abscheidung von Salzen mit solcher Heftigkeit ein, dass einmal mit explosionartiger Heftigkeit der Kolben zertrümmert wurde. Längeres Erwärmen, grosser Überschuss an Kalilauge oder grössere angewandte Mengen bewirken weit greifende Zersetzungen, indem sich die erst abgeschiedenen Salze wieder auflösten oder Gasentwicklung auftrat. Schliesslich hat sich folgender Weg als der beste zur Verseifung bewährt: 4 *g* des Estergemenges wurden mit 27 cm^3 alkoholischer Kalilauge (1 $cm^3 = 0{\cdot}995$ KOH) versetzt und eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf dem Dampfbade vorsichtig so lange erwärmt, bis durch

Digitized by Google

die Siedeerscheinung die beginnende Reaction sich zeigte und dann sofort vom Dampfbade genommen und bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Erkalten stehen gelassen. Hiebei erstarrt das Ganze durch die sich abscheidenden Salze zu einer butterähnlichen Masse. Durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit, und mit absolutem Alkohol mehreremale gewaschen, hinterblieben die Salze als schneeweisse Masse, die sich äusserst leicht in Wasser und verdünnten Alkohol, schwerer in absoluten Alkohol löst, und sich als viel zu leicht löslich erwies, um daraus fractionirte Krystallisationen zu erhalten, um auf diese Weise das Salzgemenge trennen zu können. Mehrere ausgeführte Kaliumbestimmungen und Elementaranalysen einer im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ergaben immer einen viel zu geringen Kaliumgehalt und einen zu grossen Gehalt an Wasserstoff, so dass angenommen werden musste, dass die Salze eine grössere Menge Wasser enthalten, das im Vacuum nicht abgegeben wird. Der Versuch, die Salze bei erhöhter Temperatur zu trocknen, misslang, da schon bei geringer Temperaturerhöhung Zersetzung der Substanz eintritt. Die wässerige Lösung dieser Salze reagirte vollkommen neutral. Es wurde nun versucht, diese neutralen Salze durch eine auf den durch Analyse festgestellten Kaligehalt berechnete Menge Eisessig in die sauren Salze überzuführen.

15 *g* der neutralen Salze in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit 2·93 cm^3 Eisessig versetzt ergaben bei längerem Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure eine Abscheidung von nadelförmigen Krystallen, die von der Mutterlauge abgesaugt und noch zweimal umkrystallisirt wurden. Die Krystalle trocknete ich fein zerrieben bis zum constanten Gewicht im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure.

0·211 *g* ergaben 0·118 K_2SO_4

	Berechnet für KHC_4O_4	Gefunden
K	25·65%	25·07

Die gefundenen Zahlen liegen nicht weit entfernt von denen für das saure Salz der Acetylendicarbonsäure berechneten,

Digitized by Google

welches Bandrowsky[1] als einen in Wasser schwerer löslichen Körper beschrieben. Versetzt man die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitratlösung, so scheidet sich bald ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sich aber bald darauf unter Dunkelfärbung zersetzt. Um aus dem saurem Kalisalze der Acetylendicarbonsäure die freie Säure zu gewinnen, wurde dasselbe nach der Vorschrift von Bandrowsky in wässeriger Lösung mit überschüssiger 40% Schwefelsäure zersetzt und mit kleineren Mengen Äther 10—12 mal ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und im Vacuum über Schwefelsäure verdampft lieferten derbe Krystalle, die bei 171—173° unter Zersetzung schmolzen, während der Schmelzpunkt der reinen Acetylendicarbonsäure mit 175° angegeben wird

0·226 *g* gaben 0·352 CO_2 und 0·037 H_2O

	Berechnet für $C_4H_2O_4$	Gefunden
H	1·75%	1·81
C	42·10%	42·48

Die Analysenzahlen stimmen ziemlich genau mit denen für die wasserfreie Acetylendicarbonsäure berechneten.

Die Mutterlauge, welche vom sauren acetylendicarbonsauren Kali abgesaugt wurde, gab im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure weiter abgedampft einen Krystallbrei, welcher zunächst zur Entfernung des etwa beigemengten Kaliumacetates abgesaugt, mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen wurde, nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser flache blättrige Krystalle, welche sich nicht nur durch die Form, sondern auch durch ihre Leichtlöslichkeit von den früher beschriebenen derben nadelförmigen Krystallen des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure wesentlich unterschieden. Da die wässrige Lösung des Salzes stark sauer reagirte, so lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper das saure Salz der Äthoxylmaleïnsäure darstellt. Von demselben wurde die Kaliumbestimmung, die Elementaranalyse und auch die Äthoxylbestimmung

[1] Ber. 10, 838.

Digitized by Google

ausgeführt. Das Salz über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet ergab folgende Resultate:

0·165 *g* lieferten 0·221 CO_2 und 0·057 H_2O
0·217 *g* lieferten 0·0965 K_2SO_4
0·262 *g* lieferten 0·308 AgJ

	Berechnet für $C_6H_7O_5K$	Gefunden
H	3·55	3·83
C	36·36	36·48
K	19·69	19·90
C_2H_5O	22·72	22·59

Die Ergebnisse der Analyse zeigen zweifellos, dass dieses Salz das saure äthoxylmaleïnsaure Kali ist. Um daraus die freie Säure abzuscheiden, wurde dasselbe mit überschüssiger 40% Schwefelsäure zersetzt und dann mit kleinen Portionen Äther (8 cm^3) solange ausgeschüttelt, bis ein Theil des letzten Ätherextractes, auf dem Uhrglase verdampft, einen kaum nennenswerthen Rückstand hinterliess, welch' letzteres nach 8—10maligem Ausschütteln erreicht wurde. Die vereinigten ätherischen Lösungen entwässerte ich mit geschmolzenem Chlorcalcium und liess sie im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure verdampfen. Der zurückbleibende Syrup erstarrte erst nach einwöchentlichem Stehen im Vacuum zu einem Krystallbrei, der auf Thonplatten gestrichen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet eine weisse krystallinische Masse ergab, die sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Nadeln zeigte. Eine ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab denselben bei 144—147°.

0·214 *g* gaben 0·352 CO_2 und 0·097 H_2O

	Berechnet für $C_6H_8O_5$	Gefunden
C	45·00	44·85
H	5·00	5·03

Die Äthoxylmaleïnsäure ist im Wasser, Alkohol und Äther äusserst leicht löslich. Das saure Kaliumsalz derselben, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, gab die Silberver-

Digitized by Google

bindung als weissen Niederschlag, der sich nach längerem Stehen unter Braunfärbung zersetzt. Da es nun feststeht, dass man durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureäthylester ein Product erhält, welches ein Gemenge von Acetylendicarbonsäureäthylester und Äthoxylmaleïnsäureäthylester ist und dasselbe wie ich früher beschrieben, 2 Atome Brom addirt, welches Additionspröduct sich aber bei der fractionirten Destillation immer zum grossen Theile zersetzt, so stellte ich mir grössere Mengen dieses Bromderivates dar, um die Zusammensetzung des unzersetzt flüchtigen Theiles zu bestimmen.

51 *g* des Estergemenges wurde im fünffachen Volum entwässerten Chloroform gelöst und dann 48 *g* (2 Atome) trockenes Brom langsam zufliessen gelassen.

Die Entfärbung tritt anfangs rasch, später langsam ein und hörte auf, bevor noch sämmtliches Brom eingetragen war. Nachdem das Chloroform durch Destillation im Vacuum entfernt war, wobei auch Bromwasserstoff und Brom übergingen, destillirte ich den Rückstand solange bei einem Druck von 15 *mm* im Vacuum, bis bei Beginn der wiederholten Destillation sich wenig Zersetzung zeigte und Br und Bromwasserstoff kaum zu bemerken waren. Bis 145° entwichen wenig sich nicht condensirende Producte, bei dieser Temperatur begann die Destillation und es stieg der Siedepunkt langsam bis 185°. Es wurde immer das von 145—160, das von 160—170 und schliesslich das von 170—185° Übergehende separat aufgefangen. Bei den wiederholten Destillationen der Fractionen zeigte sich immer bei Beginn der Destillation der grösste Grad der Zersetzung weniger bei den zwei ersten, am meisten bei der höchst siedenden Fraction, welche bei erneuerter Destillation immer wieder niedriger siedende Fractionen lieferte. Schliesslich wurden die Fractionen von 160—170° vereinigt und noch zweimal fractionirt. Der grösste Theil ging bei einem Druck von 15 *mm* bei 160—165° als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute ist eine ziemlich schlechte, es wurden nur 16 *g* dieses Productes erhalten. Zur Feststellung der Formel dieses Körpers wurde eine Brombestimmung nach Carius, eine Elementaranalyse und eine Äthoxylbestimmung ausgeführt. Da bei letzterer Bestimmung

Digitized by Google

nicht ausgeschlossen war, dass sich neben Jodsilber auch Bromsilber bildet, so erhitzte ich das erhaltene Jodsilber längere Zeit im Joddampfe. Es änderte aber sein Gewicht nicht; dieser Umstand hat für alle halogenhältigen Substanzen Interesse.

0·326 *g* gaben 0·365 CO_2 und 0·097 H_2O.
0·275 *g* gaben 0·309 Ag Br.
0·265 *g* gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·384 Ag J.

	Berechnet für Dibrommaleïnsäureester	Gefunden
H	3·03	3·29
C	29·09	30·52
Br.....	48·48	48·07
C_2H_5O	27·27	27·85

Der Dibrommaleïnsäureäthylester wurde von Michael aus dem Silbersalz der Dibrommaleïnsäure und Äthyljodid dargestellt und als ein farbloses, bei einem Druck von 20 *mm*, bei 162—164° siedendes Öl beschrieben. Nach den oben erhaltenen Analysenzahlen und dem Siedepunkte ist der von mir erhaltene Körper mit dem Dibrommaleïnsäureäthylester identisch. Da das ursprüngliche Gemisch der Äthylester, der Acetylendicarbonsäure und Äthoxylmaleïnsäure nach seinem Äthoxylgehalte ungefähr 13% des erstgenannten Esters enthielt, könnten 51 *g* dieses Gemisches nur 13 *g* Dibrommaleïnsäureäthylester geben, während in Wirklichkeit nach verlustreichem Ausfractioniren 16 *g* resultirten. Dies macht es wahrscheinlich, dass auch der Äthoxylmaleïnsäureester ein Bromadditionsproduct liefert und dieses unter weitgehender Zersetzung theilweise in Dibrommaleïnsäureester übergeht. Es ist nun sichergestellt, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester in erster Phase ein Molekül Bromwasserstoff austritt, in zweiter Phase vorwiegend ein Bromatom gegen Äthoxyl ausgetauscht und nur untergeordnet Bromwasserstoff abgespalten wird. Der einzige Fehler, den ich in meiner früheren Untersuchung begangen, ist, dass ich die Nebenreaction für die Hauptreaction gehalten habe. Da aber aus dem Estergemenge durch Addition von Brom schliesslich eine Verbindung erhalten

Digitized by Google

wird, die bestimmt Bibrommaleïnsäureester ist, so ist auch der Verlauf der Reactionen, die ich früher mit diesem weiter ausgeführt habe (Einwirkung von Natriummalonsäureester), ganz ausser Zweifel. Die Bedenken, welche die Herren A. Michael und C. C. Maisch betreffend dieser weiteren Angaben meiner früheren Arbeit ausgesprochen, fallen weg, da sich diese Zweifel bloss auf ihre eigenen Beobachtungen stützten, diese aber unrichtig sind.

Digitized by Google

Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen

von

Prof. **Zd. H. Skraup,**

c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt,[1] dass, wenn Maleïnsäure mit Wasser über 130° erhitzt wird, Fumarsäure und neben dieser unter allen Umständen inactive Äpfelsäure entsteht, die unter gleichen Bedingungen Fumarsäure nicht bildet. Daraus habe ich den Schluss gezogen, dass die Äpfelsäure als Zwischenform nicht in Betracht kommen kann, dass ihre Entstehung aus Maleïnsäure aber gewissermassen katalytisch die Umlagerung eines Theiles der Maleïnsäure in Fumarsäure herbeiführt.

Da ich weiter beobachtet hatte, dass trockene Maleïnsäure bei andauerndem Erhitzen in Fumarsäure übergeht, und auch dabei gleichzeitig Äpfelsäure entsteht, habe ich die Vermuthung geäussert, dass hier die Umlagerung in gleicher Weise verlaufe: aus Maleïnsäure entsteht Anhydrid und Wasser, und dieses wirkt ebenso äpfelsäurebildend, als wenn es im Überschuss vorhanden ist.

Auf diesen Gegenstand ist Herr S. Tanatar[2] zurückgekommen und hat eine andere Anschauung geäussert. Nach ihm ist die Verwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure bei höherer Temperatur ausschliesslich die Wirkung zugeführter

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, 107.

[2] Liebig's Annalen, 273, 32.

Digitized by Google

Wärme, und die Äpfelsäure bilde sich bei Anwesenheit überschüssigen Wassers beim Erhitzen nur aus Fumarsäure. Da letzterer Process, wie ich gezeigt habe, sehr schwierig vor sich geht, beim Erhitzen von Maleïnsäure mit Wasser, wie ich gefunden habe, Äpfelsäure aber in erheblichen Mengen gebildet wird, nimmt Herr Tanatar an, der exothermische Verlauf der Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure begünstige die Entstehung von Äpfelsäure aus Fumarsäure.

Gegen diese Hypothese lässt sich Verschiedenes einwenden; ich will mich aber nur mit dem experimentellen Theil der Abhandlung von Tanatar beschäftigen. Herr Tanatar hat es nämlich für nothwendig befunden, meine ganz bestimmte Angabe, beim Erhitzen trockener Maleïnsäure bilde sich inactive Äpfelsäure, in Zweifel zu ziehen und aus anderen Angaben von mir sich den Beweis zu construiren, dass die ersterwähnte unrichtig sein müsse. Ausserdem hat er behauptet, dass er beim Erhitzen trockener Maleïnsäure auf höhere Temperaturen (190°) stets vollständigen Übergang in Fumarsäure beobachtet hat und insbesondere Äpfelsäure nicht nachweisen konnte. Wie letzteres geschah, unterlässt er anzugeben und entzieht sich desshalb jeder Kritik. Dafür ist auf Grund seiner übrigen Angaben festzustellen, dass Herr Tanatar den »vollständigen« Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure bloss desshalb annehmen konnte, weil er primitive Vorsichten ausser Acht liess.[1]

Ich unterlasse ganz detaillirte Angaben und schicke nur voraus, dass Fumarsäure, Maleïnsäure und Äpfelsäure massanalytisch mit annähernder Genauigkeit neben einander bestimmt werden können, da erstere in Wasser sehr schwer, die beiden anderen sehr leicht löslich sind, und Maleïnsäure und Äpfelsäure getrennt werden können, da die erstere ein in Wasser äusserst schwer, die zweite ein sehr leicht lösliches Kupfersalz gibt. Maleïnsäureanhydrid ist neben den anderen Verbindungen zu bestimmen, da es allein in Benzol leicht löslich ist.

Maleïnsäure wurde im geschlossenen Rohr (ebenso in allen anderen Versuchen) 9 Stunden auf 130° erhitzt. Es waren dann

[1] Er verdampft die Benzollösungen, welche das so leicht flüchtige Anhydrid enthalten müssen und wird nicht einmal durch die 10 Procent betragenden Verluste, die in Folge dessen entstehen, aufmerksam.

Digitized by Google

12% in Äpfelsäure verwandelt, 9% unverändert nachweisbar, der Rest Fumarsäure.

Maleïnsäure wurde mit Benzol zwei Stunden auf 120° erhitzt. Diesmal waren 10% in Äpfelsäure übergegangen, das Benzol enthielt 32% der ursprünglichen Maleïnsäure als Anhydrid, welches durch Verdunsten im Vacuum leicht in Substanz mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten wurde.

Die Behauptung des Herrn Tanatar, dass Maleïnsäure sich ohne secundäre Processe in Fumarsäure verwandle, ist also ganz unrichtig, denn beim Erhitzen auf hohe Temperaturen muss sie doch niedere Temperaturen passiren, bei welchen die von mir behauptete Bildung von Maleïnsäureanhydrid einerseits, die von Äpfelsäure anderseits unbedingt eintreten muss.

Aber auch die Behauptung von Herrn Tanatar, dass bei hoher Temperatur ein vollständiger Übergang eingetreten sei, ist unrichtig.

Maleïnsäure wurde mit Benzol zwei Stunden auf 205° erhitzt. Das Benzol enthielt an 20% der Säure als Anhydrid und aus dem Gemenge von Säuren waren neben Fumarsäure und Maleïnsäure etwa die 3% äquivalente Menge Äpfelsäure zu isoliren.

Anderseits wurde inactive Äpfelsäure mit Benzol zwei Stunden auf 205° erhitzt und in diesem Falle, in welchem relativ mehr Wasser als Dampf vorhanden ist, war nur wenig Maleïnsäureanhydrid (aus etwa 1% Säure), dafür mehr Äpfelsäure (aus 13%) nachzuweisen.

In allen Versuchen ist die Äpfelsäure krystallisirt erhalten und an ihren Eigenschaften sichergestellt worden.

Das, was Herr Tanatar als »wunderbar« bezeichnet, »dass bei 200° Äpfelsäure neben Maleïnsäureanhydrid existiren könnte«, ist also Thatsache.

Durch diese Versuche ist selbstverständlich nur bewiesen, dass die experimentellen Belege und die Behauptungen des Herrn Tanatar unrichtig sind, aber noch nicht, ob für den ganz speciellen Fall, wenn Maleïnsäure für sich oder mit Wasser erhitzt in Fumarsäure übergeht, die Hypothese von Tanatar oder die von mir vermuthete richtig sei oder nicht.

Digitized by Google

Für die meine spricht aber der Umstand, dass zahlreiche andere Reactionen bekannt sind, bei welchen die Theorie von Tanatar gar nicht in Betracht kommen kann, weil sie bei niederen Temperaturen verlaufen und letztere wieder Erscheinungen nicht erklärt, die für höhere Temperaturen gelten, z. B. ganz unerklärt lässt, warum Ester der Maleïnsäure beim Erhitzen so beständig sind.

Ich möchte zum Schluss noch darauf aufmerksam machen, dass in der neuesten Auflage der organischen Chemie von Beilstein meine auf genau durchgeführte Versuche gestützte Angabe, beim Erhitzen von Maleïnsäure in Wasser werde nur ein Theil in Fumarsäure übergeführt, der andere in Äpfelsäure, unberücksichtigt geblieben ist, während die gegentheilige des Herrn Tanatar, die, wie er jetzt selbst zugeben muss, unrichtig und blossen Vermuthungen entstammt ist — dass nämlich dabei vollständige Umlagerung in Fumarsäure eintritt — aufgenommen wurde.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

Heinisch W., Über das Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trockenen Destillation 468

XIX. Sitzung vom 13. Juli 1898: Übersicht 475

Skraup Zd. H., Über Isomerien in der Schleimsäurereihe 479

Wechsler M., Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren . . 500

Pum G., Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Bibrombernsteinsäureester 508

Skraup Zd. H., Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen 518

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 Mk. 20 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Wollzeile 15) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. VIII. HEFT.

JAHRGANG 1893. — OCTOBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TAFELN, 4 TEXTFIGUREN UND 1 TABELLE.)

WIEN, 1893.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. Heftes October 1893 des CII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

	Seite
XX. Sitzung vom 12. October 1893: Übersicht	523
Friedrich H., Über Bleitetrachlorid	527
Schranzhofer F., Über die Einwirkung von Jod[illegible]hyl auf Papaverinsäure	543
Vortmann G., Elektrolytische Bestimmungen [illegible]d Trennungen. (Mit 3 Textfiguren)	558
Lippmann Ed. und *Fleissner F.*, Über Isochinin und Nichin	575
Kulisch V., Über die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes. (Mit 1 Tafel und 1 Textfigur)	581
Schuster A., Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidin und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation. (Mit 1 Tafel und 1 Tabelle)	595
Bucher R., v., Über das Chitenin	619
Schrötter H., Beiträge zur Kenntniss der Albumosen	633
Hopfgartner K., Über einige Abkömmlinge der *s*-Disulfobenzoësäure (1 : 3 : 5)	645
Schranzhofer F., Nachtrag zur Abhandlung: »[illegible]ber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure«	659
XXI. Sitzung vom 19. October 1893: Übersicht	660

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 Mk. 40 Pfg.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
JAN 5 1904
LIBRARY.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XX. SITZUNG VOM 12. OCTOBER 1893.

Der nunmehrige Vicepräsident der Akademie Herr Prof. E. Suess übernimmt den Vorsitz, indem er die Classe bei Wiederaufnahme der Sitzungen nach den akademischen Ferien begrüsst und dieselbe bittet, ihm das als langjährigem Secretär geschenkte Wohlwollen nun auch als Vorsitzendem erhalten zu wollen.

Zugleich spricht derselbe dem Herrn Intendanten Hofrath Ritter v. Hauer für die seit dem Ableben des Herrn Vicepräsidenten Hofrath J. Stefan geführten Geschäfte des Vorsitzenden den verbindlichsten Dank aus und heisst die neueingetretenen Mitglieder Prof. A. Schrauf und Prof. H. Weidel herzlich willkommen.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem am 9. October l. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Hofrathes Dionys Stur, emerit. Directors der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Herr Hofrath Director J. Hann empfiehlt sich als nunmehriger Secretär der Classe gleichfalls dem wohlwollenden Entgegenkommen und dem Vertrauen seitens der Herren Mitglieder und geht dann über zur Mittheilung der Einsendungen und Berichte an die Classe.

Zunächst legt derselbe das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Buchdruckerei

Digitized by Google

Heinr. Mercy in Prag übersendete Werk von »Die Liparischen Inseln. I. Vulcano« vor; ferner

die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen, und zwar:

Den 43. Jahrgang des Almanach der kaiserl. Akademie für das Jahr 1893; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1893, Bd. 102: Abtheilung I, Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung II. a, Heft III—IV (März—April) und Heft V—VI (Mai—Juni); Abtheilung II. b. Heft V—VII (Mai—Juli);

Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1893, Bd. 14: Heft VI (Juni), Heft VII (Juli) und Heft VIII (August).

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus:

Herr Prof. Dr. Ferdinand Lippich in Prag für die Wahl zum wirklichen Mitgliede; die Herren k. u. k. Oberstlieutenant R. Daublebsky v. Sterneck in Wien und Prof. Dr. Otto Stolz in Innsbruck für ihre Wahl zu correspondirenden Mitgliedern im Inlande; ferner Herr Director Giovanni Virginio Schiaparelli in Mailand für die Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede und die Herren Prof. Dr. Heinrich Hertz in Bonn und Gabriel Auguste Daubrée zu Paris für die Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Das k. k. Ministerium des Inneren übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1892/93 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisstandsverhältnisse.

Die Association belge de Chimiste (Section de Chimie biologique) in Brüssel ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an dem Internationalen Congress für angewandte Chemie ein, welcher am 4. August 1894 zu Brüssel eröffnet werden wird.

Der Secretär berichtet, dass die diesjährige wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola«, welche am 16. Juli den Centralhafen von Pola verlassen hat, nach vollbrachter zehnwöchentlicher Fahrt am 5. October morgens, bei dem besten

Digitized by Google

Gesundheitszustande der Mitglieder des wissenschaftlichen Stabes, sowie des Schiffsstabes und der Bemannung, wieder in diesen Hafen eingelaufen ist.

Zugleich legt der Secretär einen von dem Mitgliede der Expedition, Prof. J. Luksch, aus Corfu eingesendeten vorläufigen Bericht über die während der diesjährigen Expedition ausgeführten physikalisch-oceanographischen Untersuchungen zur Veröffentlichung in den Sitzungsberichten vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Wiesner übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über ombrophile und ombrophobe Pflanzenorgane«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Arbeit von med. stud. Ludwig Mach in Prag: »Über ein Interferenzrefractometer«. (II. Mittheilung.)

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Mach eine Arbeit des Supplenten J. Wanka an der k. u. k. Marine-Akademie in Fiume: »Über Condensationsschwingungen«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Dr. H. Luggin: »Über das Potential der Metalle bei sehr kurz dauernder Berührung mit Elektrolyten«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung für die Denkschriften, betitelt: »Die Formelemente der europäischen Tertiärbuche (*Fagus Feroniae* Ung.).«

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien übersendet folgende drei Abhandlungen:

1. »Über ein Theorem des Herrn Baker.«
2. »Eine Anwendung der Zahlentheorie auf die Integralrechnung.«
3. »Das Additionstheorem der Functionen $C_n^{\nu}(x)$.«

Das c. M. Herr Prof. K. Senhofer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität zu Innsbruck: »Über einige Abkömmlinge der *s*-Disulfobenzoësäure (1 : 3 : 5)« von K. Hopfgartner.

Digitized by Google

Das c. M. Herr Geheimrath Prof. F. Zirkel in Leipzig übersendet eine Abhandlung von Dr. Luka Dimitrov, betitelt: »Beiträge zur geologischen und petrographischen Kenntniss des Vitoša-Gebietes in Bulgarien«.

Herr Prof. Dr. V. Hilber sendet über seine im Auftrage der kaiserl. Akademie in diesem Sommer angetretene geologische Reise nach Thessalien folgende Berichte:

1. »Zur Geologie Nordgriechenlands.« (Trikkala, 23. August 1893.)
2. »Geologische Übersicht des Pindus.« (Patras, 7. October 1893.)
3. »Geologischer Reisebericht aus Südmacedonien.« (Patras, 7. October 1893.)

Der Secretär legt noch folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die Architectur der kindlichen Skoliose«, von Prof. Dr. C. Nicoladoni in Innsbruck.
2. »Tetractinelliden der Adria«, von Prof. Dr. R. v. Lendenfeld in Czernowitz.
3. »Über triadische Hydrozoen vom östlichen Balkan und ihre Beziehungen zu jüngeren Formen«, von Prof. Dr. G. Steinmann in Freiburg i. Br.
4. »Beitrag zur Chemie unserer Lebens- und Genussmittel«, von Prof. Dr. V. Vedrödi in Debreczin.
5. »Untersuchung einer zur Erdölreinigung verwendeten Natronlauge«, von Herrn R. Zaloziecki in Lemberg.
6. »Der Erdstrom«, von Herrn J. Zangerl in Klamm (Niederösterreich).
7. »Einige Constructionen bezüglich der Schraubungsflächen«, von J. Sobotka in Prag.

Ferner legt der Secretär behufs Wahrung der Priorität vor:

1. Ein versiegeltes Schreiben von dem Privatdocenten Dr. Theodor Gross in Berlin, mit der Aufschrift: »Ein elektrolytischer Versuch über den Schwefel.«
2. Eine offene Mittheilung von F. J. Popp, Lehrer in Rosshaupt (Böhmen), betitelt: »Mathematische Principe.«

Digitized by Google

3. Ein versiegeltes Schreiben des quiesc. k. k. Bezirkshauptmanns Emanuel Puchberger in Wien, mit der Aufschrift: »Die allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen n^{ter} Ordnung zwischen zwei Variablen.«

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Lang übergibt eine ihm von Herrn Victor Schumann in Leipzig eingesandte Arbeit, welche den Titel führt: »Über ein neues Verfahren zur Herstellung ultraviolett empfindlicher Platten«.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung des Prof. J. M. Pernter in Innsbruck unter dem Titel: »Zur Erklärung des täglichen Ganges der Windgeschwindigkeit«.

Ferner macht der Secretär Mittheilungen über den gegenwärtigen Stand der magnetischen Vermessungen 1. betreffs der neuen magnetischen Aufnahme der im Reichsrathe vertretenen Königreiche und Länder; 2. betreffs der magnetischen Aufnahme der ungarischen Länder.

Zugleich übergibt derselbe einen vorläufigen Bericht des k. u. k. Linienschiffs-Lieutenants W. Kesslitz, ddo. Pola, 25. August l. J. über die unter dessen Leitung in diesem Sommer durchgeführte magnetische Vermessung des Occupationsgebietes.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine Arbeit: »Über ein neues Monojodalkylderivat.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. I. Vulcano. Prag, 1893; Folio.

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule V. Bathyphysa Grimaldii (nova species). Siphonophore bathypélagique de l'Atlantique Nord (avec une Planche) par Maurice Bedot; — Fascicule VI. Contribution à l'étude des Holothuries de l'Atlan-

Digitized by Google

tique Nord (avec deux Planches) par E. von Marenzeller. Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1893; 4°.

Observations of the Transit of Venus, 9. December 1874; made at stations in New South Wales (illustrated with photographs and drawings). Under the direction of H. C. Russel, Government Astronomer. Published by Authority of Her Majesty's Government in New South Wales. Sydney, 1892; 4°.

Nachtrag zum akadem. Anzeiger vom 13. Juli l. J. Nr. XIX:

Herr Prof. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm und F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über das Isochinin und Nichin«.

Digitized by Google

Über Bleitetrachlorid

von

H. Friedrich.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Das Blei wird in unorganischen Verbindungen in der Regel als zweiwerthiges Element betrachtet und es hat auch zweifellos Ähnlichkeit mit Elementen von ausgesprochener Bivalenz, wie den alkalischen Erden. Das Hyperoxyd lässt wohl vermuthen, dass das Blei auch als vierwerthiges Element auftreten könne, ist aber hiefür nicht beweisend.

Dafür wurde die Tetravalenz des Bleies durch die Entdeckung seiner Alkylverbindungen ausser Zweifel gesetzt.

A. Butlerow[1] bestimmte bekanntlich schon 1863 die Dampfdichte des von Cahours entdeckten Bleitetramethyls und fand, dass sie der Formel $Pb(CH_3)_4$ entspreche, wodurch die Vierwerthigkeit des Bleies zur Thatsache wurde.

Weiterhin hat sich die Zahl analog zusammengesetzter metallorganischer Verbindungen vermehrt, wir kennen z. B. das Bleitrimethylchlorid $Pb(CH_3)_3Cl$, das Bromid und Jodid, Bleiteträthyl $Pb(C_2H_5)_4$, Bleitriäthyljodür $Pb(C_2H_5)_3J$, Bleitetraphenyl $Pb(C_6H_5)_4$, Bleidiphenylchlorid $(C_6H_5)_2PbCl_2$, Bleidiphenyloxyd $(C_6H_5)_2PbO$ und seine Derivate, und endlich das *p*-Bleitetratolyl $(Pb(C_6H_4.CH_3)_4$, *p*-Bleiditolylchlorid $Cl_2Pb(C_6H_4.CH_3)_2$ etc. etc.

So war man in der organischen Chemie bereits im Besitze einer ganzen Reihe von Verbindungen, in denen das Blei als vierwerthiges Element auftritt, während die anorganische keine

[1] Jahresber. für Chemie, 1863, 476.

Digitized by Google

aufzuweisen hatte. Erst in den letzten Jahren macht sich auch hier ein Fortschritt bemerkbar.

Im Jahre 1885 gelang es Nikoljukin, das Superchlorid aus der Lösung von PbO_2 in kalter Salzsäure in eine wägbare Form zu bringen, indem er es an Ammoniumchlorid band und ein analysirbares, gut charakterisirtes Doppelsalz erhielt. Nikoljukin bestimmt in dieser Verbindung nur das Verhältniss von Chlor zu Blei und sucht daraus den Beweis für die Existenz des Bleitetrachlorids zu liefern, die schon von anderen Chemikern vermuthet worden ist.[1]

Die genaue Zusammensetzung der Doppelverbindung hat er jedoch nicht ermittelt.

Schon im Jahre 1889 habe ich in etwas anderer Art, nämlich durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Bleidichlorid in concentrirter Salzsäure, eine Flüssigkeit dargestellt, die nach ihren Reactionen das Bleitetrachlorid enthielt, und aus dieser durch Zusatz von Ammoniak oder Chlor-

[1] In der Literatur finden sich folgende den Gegenstand betreffende Angaben:

E. Millon (1842). J. Pharm. et Chimie, T. I, p. 299; Ann. Chem. Pharm. 44, 236; Compt. rend., XXVIII, 42; Jahresber. für Chem., 1849, 254; Pharm. Centr., 1849, 208; Inst. 1849, 29.

Sobrero-Selmi (1850). Ann. chim. phys., XXIX, [3], 161; Jahresber. für Chem., 1850, 322 (III); Centralbl., 1850, 615—616; Ann. Chem. Pharm., LXXVI, 234.

Rivot, Beudant, Daguin (1853), Ann. min. [5], IV, 239; Jahresber. für Chem., 1853, VI, 370.

J. Niklès (1866). Compt. rend., LXIII, 1118; Jahresber. für Chem., 1866, 232; Ann. chim. phys., [4], X, 323; Inst., 1866, 412; J. Pharm., [4], V. 91, J. pr. Chem., C, 494; Zeitschr. Chem., 1867, 45; Sill. Ann. J., [2], XLIII, 94.

H. Schiff (1875), Berl. Berichte, 1875, 1198.

W. W. Fisher (1879). Berl. Berichte, 1879, (XII), 849; Chem. Soc. J., 35, 282; Jahresber. Chem., 1879, 279.

O. Seidl (1879). Jahresber. Chem., 1879, 279; J. pr. Chem., 128, [20], 205.

A. Ditte (1880). Compt. rend., 91, 765; Jahresber. für Chem., 1880, 328; Berl. Berichte, 1880, 2411.

J. Nikoljukin (1885). J. der russ. phys.-chem. Gesellsch., 1885, (1), 200—207; Berl. Berichte, 1885, R., 370.

H. Friedrich (1889). Sitzungsber. der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften, 1889, 161.

A. Classen und B. Zahorski (1893). Z. für anorg. Chem., IV, Heft 1 und 2, 100.

Digitized by Google

ammonium ein krystallinisches Doppelsalz abgeschieden, dessen Analyse gut auf die Formel $PbCl_4.2NH_4Cl$ stimmte. Wie ich in einer vorläufigen Mittheilung damals kurz angegeben habe, ist es mir auch gelungen, das Bleitetrachlorid zu isoliren.

Vor Kurzem ist eine Untersuchung der Herren A. Classen und B. Zahorski erschienen, in welcher sie das von Nikoljukin (1885) und mir (1889) entdeckte Doppelsalz beschreiben und analysiren. Die Analysenresultate und demgemäss die Formel der Herren Classen und Zahorski weichen von den meinen wesentlich ab und darum glaube ich auch, den Theil meiner Arbeit, der sich auf das Doppelsalz bezieht, im Wesentlichen beschreiben zu müssen.

Darstellung von Bleitetrachloridchlorammonium.

Aus reinem Bleicarbonat bereitetes Bleidichlorid wurde im Verhältniss von etwa 1:20 in starke Salzsäure eingetragen und in einem kühlen Raume (10—15° C.) mit Chlor gesättigt. Allmälig erfolgt fast vollständige Lösung und man erhält eine dunkelgelbe, stark nach Chlor riechende klare Flüssigkeit. Ein geringer Bodensatz von unverändertem Bleichlorid kann durch Zufügen von concentrirter Salzsäure und neuerliches Einleiten von Cl vollständig in Lösung gebracht werden.

Zu der vollkommen klaren Flüssigkeit fügt man die für zwei Moleküle berechnete Menge von Chlorammonium, die in der zehnfachen Menge Wassers gelöst ist, hinzu. Beide Flüssigkeiten werden vor dem Zusammengiessen in Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von gelber Farbe (mit einem leichten Stich ins Grüne) ab. Nach etwa einer Viertelstunde wird die überstehende Flüssigkeit abgezogen und die Krystallisation auf einem gleichfalls mit Eis gekühlten Filtrirtrichter mit der Saugpumpe von der Mutterlauge möglichst befreit. Das Doppelsalz wird dann auf dem Filter mit in Eis gekühltem Alkohol, welcher in der Kälte nicht einwirkt und auch sehr wenig löst, einigemale abgespült, hierauf zwischen Filterpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Bei dieser Manipulation ist die Ausbeute eine ziemlich bedeutende. Ich erhielt im Durchschnitt auf 30 *g* verwendetes $PbCl_2$ 31 *g* des Doppelsalzes gegen 49 *g* der theoretischen Berechnung.

Digitized by Google

Nach den von mir gesammelten Erfahrungen ist es nicht räthlich, zur Ausfällung concentrirte NH_4Cl-Lösungen anzuwenden. Mit solchen habe ich ein unreines Doppelsalz erhalten, bei dessen mikroskopischer Untersuchung Krystalle von NH_4Cl nachzuweisen waren. Ich komme darauf noch zurück.

Von einer 10%igen Ammoniumchloridlösung schadet dafür auch ein Überschuss nicht.

Das auf diese Weise gewonnene Doppelsalz zeigt im Allgemeinen die von Nikoljukin und neuerdings von Classen-Zahorski beschriebenen Eigenschaften.

Der gelbe Körper ist nicht hygroskopisch, hat einen süsslich adstringirenden Geschmack und zeigt ausgeprägten krystallinischen Charakter. Er besteht aus kleinen Krystallen, die, unter dem Mikroskope betrachtet, deutlich Oktaëderflächen zeigen, auch Combinationen mit dem Würfel schienen vorzukommen. Es gelang mir, aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Salzes, die sich in wohlverschlossenen Flaschen lange halten, grössere Krystalle zu bekommen. Die Laugen wurden in grossen Glasflaschen durch etwa zwei Monate starken Frösten ausgesetzt, wodurch sich die darin gelösten Salze in Krystallkrusten am Boden der Gefässe absetzen. Ich erhielt auf diese Weise Krystalle des Doppelsalzes von der Grösse eines Stecknadelkopfes, die sehr leicht von den anderen mitauskrystallisirten Salzen — wahrscheinlich $PbCl_2$ und NH_4Cl — getrennt werden konnten.

Herr Dr. Koechlin im Wiener Hofmuseum hatte die Freundlichkeit, mir über eine Probe dieser Krystallisation mitzutheilen:

»Krystallsystem: tesseral.

Combination: Hexaëder mit Oktaëder, meist in ebenmässiger Ausbildung.

Die Flächen sind meist eben, aber so matt, dass sie im besten Falle sehr schwache, gewöhnlich aber gar keine wahrnehmbaren Reflexe geben.

Die Substanz ist einfach brechend.«

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Dr. Koechlin hiefür meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Das Salz enthält kein Krystallwasser und ist eine verhältnissmässig beständige Verbindung. Es zersetzt sich erst bei 120° (Nikoljukin), wobei die gelbe Farbe in eine dunkelorangegelbe übergeht, dabei entweicht sichtlich Chlor und schliesslich sublimirt Ammoniumchlorid. Bleidichlorid bleibt bei vorsichtigem Erhitzen als pulverförmige, lockere Masse zurück und schmilzt bei steigender Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, welche nach dem Abkühlen zu Hornblei erstarrt.

Ich bestimmte wiederholt und mit verschiedenem Material den Gewichtsverlust bei dieser Zersetzung, d. i. ich wog das zurückgebliebene, noch nicht eingeschmolzene Bleidichlorid.

Substanz	Verlust an Gewicht in Gramm	In Procenten	Zurückbleibendes $PbCl_2$ in Procenten
I.....0·44875 *g*	0·17525	39·05	60·94
II.....0·35075 *g*	0·1370	39·05	60·94
III.....0·9774 *g*	0·3810	38·98	61·01
IV.....0·5639 *g*	0·2197	38·96	61·03

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung von der Formel $PbCl_4 . 2\,NH_4Cl$.

Die weiteren analytischen Bestimmungen geschahen folgendermassen:

Das Blei wurde als Bleisulfat gewogen. Die lufttrockene Substanz blieb mit wässeriger Schwefelsäure in der Kälte stehen, wobei die Zersetzung sehr langsam erfolgt, dann wurde abgedampft und wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht.

0·28175 *g* Substanz gaben 0·18725 *g* $PbSO_4 = 45·38\%$ Pb.

Die totale Chlormenge wurde auf zweifache Art bestimmt.

Bei der ersten Analyse wurde das Doppelsalz mit viel Wasser zersetzt. Nach schwachem Erwärmen setzte sich das PbO_2 gut ab und wurde abfiltrirt, im Filtrat dann Chlor durch Titration bestimmt.

0·1673 *g* Substanz enthielten 0·077647 *g* Cl = 46·41%.

Bei der zweiten Bestimmung wurde das Doppelsalz durch eine Natriumcarbonatlösung unter gelindem Erwärmen zersetzt. Das Salz wandelt sich in einen hellbraunen Niederschlag um,

Digitized by Google

der sich unter Abscheidung von PbO_2 und CO_2 zersetzt. Im Filtrat wurde das Chlor wie oben bestimmt.

0·1595 *g* Substanz gaben 0·074286 *g* Cl = 46·57%.
Das Mittel aus beiden Werthen ist 46·49%.

Bei Bestimmung des sogenannten activen Chlors wurden gleichfalls zwei Methoden in Anwendung gebracht.

Einmal wurde das Doppelsalz direct in eine Jodkaliumlösung eingetragen. Es erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von Jod und Bildung von Bleijodid. Nachdem die Einwirkung augenscheinlich vollendet war, wurde auf 1 *l* verdünnt und bis zur Klärung der Flüssigkeit stehen gelassen; hierauf wurden zweimal 250 cm^3 dem Messkolben entnommen und darin die Jodmenge mittelst Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

0·3992 *g* Substanz entsprechen 0·2221 *g* Jod = 15·55% Cl.

Ein andermal wurde das Doppelsalz in einem kleinen Kölbchen mit verdünnter H_2SO_4 und einem Stückchen Magnesit gekocht und das Destillat in einer Jodkaliumlösung aufgefangen.

0·2755 *g* Substanz entsprechen 0·1527 *g* Jod = 15·49% Cl.
Das Mittel beider Bestimmungen = 15·52%.

Die Bestimmung des Ammoniums geschah als NH_3. Dieses wurde mittelst Ätznatronlösung ausgetrieben. Das Doppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt, das Bleisulfid abfiltrirt, aus dem Filtrat der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Luft verdrängt und dann mit Natronlauge destillirt.

0·6324 *g* Substanz gaben 0·046506 *g* NH_3 = 7·35% = ($-NH_4$) = 7·79%.

Eine zweite Bestimmung, bei welcher das Ausfällen mit Schwefelwasserstoff unterblieb und das Salz direct mit Natriumhydrat destillirt wurde, gab nahezu dieselben Zahlen.

Ich fand einmal 7·78% (NH_4—), ein andermal 7·68%.

Das Mittel meiner Analysenzahlen stimmt sehr gut mit den Werthen überein, die sich für das Bleitetrachloridchlorammonium $PbCl_4.2NH_4Cl$ berechnen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	45·38%	45·39%
Total-Cl	46·49	46·67
Sogenanntes actives Cl	15·52	15·55
($-NH_4$)	7·79	7·93

Digitized by Google

Classen und Zahorski finden für diese Doppelverbindung die Formel $2PbCl_4.5NH_4Cl$, d. i. $PbCl_4.2^1/_2 NH_4Cl$.

Ich glaube, dass ihr Salz mit Chlorammonium verunreinigt war. Ich halte es, wie schon erwähnt, für gefährlich, zur Ausfällung concentrirte Chlorammoniumlösung zu verwenden, selbst wenn man die Vorsicht von Classen und Zahorski gebraucht, einen Überschuss von $PbCl_4$ zu belassen, denn da die Bildung des Doppelsalzes nicht augenblicklich erfolgt, kann leicht anfänglich ein Theil des NH_4Cl in Substanz ausfallen, der sich trotz des Überschusses an Bleitetrachlorid mit diesem nicht mehr verbindet.

Ich habe mein Salz lufttrocken zur Analyse verwendet. Das Trocknen bei +80° C., wie Classen und Zahorski es vornehmen, ist nicht nöthig, wenn man mit Alkohol gewaschen hat und wohl nicht unbedenklich, da die vollständige Zersetzung der Verbindung schon bei +120 C. eintritt.

Nach meinen Analysen ist das Bleiammoniumtetrachlorid dem Pinksalz analog. Dafür sprechen auch die krystallographischen Verhältnisse, denn nach den oben mitgetheilten Beobachtungen des Herrn Dr. Koechlin krystallisirt die Bleidoppelverbindung ebenso tesseral wie das Pinksalz. Das gleiche Verhalten beider Salze gegen concentrirte Schwefelsäure soll später erwähnt werden.

Das von Classen und Zahorski beschriebene Verhalten gegen Wasser und andere Agentien kann ich vollständig bestätigen. Es sei zugefügt, dass das Salz in concentrirter Salzsäure ziemlich leicht zu einer klaren Flüssigkeit löslich ist, aus der sich in der Wärme Chlor ausscheidet, ohne dass ein Niederschlag von $PbCl_2$ entstände. Wendet man verdünnte Salzsäure an, so schlägt sich $PbCl_2$ nieder; die Reaction bleibt gleich. Auch concentrirte Salpetersäure löst das Salz in der Kälte ohne Zersetzung. Beim Erwärmen findet Freiwerden von Chlor und Oxyden des Stickstoffes statt, zugleich fällt ein Niederschlag zu Boden, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Verdünnte NO_3H wirkt ähnlich, ebenso verdünnte Schwefelsäure.

Ganz anders und entgegen allen bisherigen Erfahrungen setzt sich das Salz mit concentrirter Schwefelsäure um. Hiebei bildet sich das

Digitized by Google

Bleitetrachlorid.

Zur Darstellung desselben trägt man das Doppelsalz in kleinen Portionen in concentrirte reine, mit Eis gekühlte Schwefelsäure ein (etwa in die dreissigfache Menge). Sobald das Doppelsalz mit der Säure in Berührung kommt, entwickelt sich Chlorwasserstoff und es scheidet sich Ammoniumsulfat aus. Bald bemerkt man kleine gelbe Tröpfchen, die sich zuerst an der Oberfläche ansammeln, an Volum zunehmen, dann zu Boden fallen und sich zu einer gelben ölartigen Flüssigkeit vereinigen. Hierbei nimmt man einen eigenthümlichen, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch wahr. Mit KJ und Stärkekleister behandeltes Papier färbt sich blau, doch dürfte diese Jodabscheidung einer secundären Reaction, d. i. dem von der Zersetzung der gebildeten neuen Verbindung herrührenden Cl zuzuschreiben sein. Das Öl wird von der milchigen Suspension von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure getrennt und wiederholt mit H_2SO_4 geschüttelt, bis diese nach dem Absitzen vollständig klar bleibt und keine feste Substanz wahrzunehmen ist.

In gereinigtem Zustande ist der neue Körper eine vollkommen klare, gelbe, das Licht stark brechende, schwere, doch bewegliche Flüssigkeit, nicht unähnlich dem Antimonpentachlorid, welche analog dem Zinntetrachlorid an feuchter Luft raucht, wobei ein eigenthümlicher, an unterchlorige Säure erinnernder Geruch wahrzunehmen ist, der im Munde einen süsslichen Geschmack hervorruft. Die Verbindung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bleidichlorid und Freiwerden von Chlor. Unter concentrirter H_2SO_4 lässt sich der Körper meist längere Zeit aufbewahren, doch kann es vorkommen, dass unter sonst gleichen Umständen ziemlich rasch fortschreitende Zersetzung eintritt. Beim Erwärmen (circa bei $+105°$ C.) tritt diese explosionsartig auf einmal ein, wobei sich $PbCl_2$ zum Theile in Form von schweren weissen Dämpfen abscheidet und Chlor frei wird.

Die Analyse des Körpers stimmt, wie schon erwähnt wurde, auf das Bleitetrachlorid.

Digitized by Google

Das Blei wurde einmal mit wässeriger schwefeliger Säure als Bleisulfat, das anderemal mit Schwefelwasserstoffwasser als Bleisulfid abgeschieden und gewogen.

Behufs Chlorbestimmung wurde einmal wieder durch SO_2 zersetzt und im Filtrat der Chlorwasserstoff durch Titration mittelst Silbernitrat bestimmt; das anderemal im Filtrat des Schwefelbleies — nach Verdrängung des SH_2 durch einen Luftstrom — mittelst $AgNO_3$ ausgefällt und aus der gefundenen AgCl-Menge Chlor berechnet.

Bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoffwasser zeigt sich im ersten Augenblick ein röthlicher Körper, wahrscheinlich ein Sulfid mit einem Cl-Reste; dieses wird jedoch durch weiteres Einleiten von H_2S vollständig in schwarzes PbS umgewandelt.

0·7546 *g* $PbCl_4$ gaben 0·6496 *g* $PbSO_4$.
0·8306 *g* $PbCl_4$ gaben 0·33747 *g* Cl.
Es wurden verbraucht 96·05 *cm*³ $AgNO_3$-Lösung (vom Titer 0·0035135 Cl)
0·5056 *g* $PbCl_4$ gaben 0·34529 *g* PbS.
0·5056 *g* $PbCl_4$ gaben 0·8223 *g* AgCl.

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $PbCl_4$
Pb	58·79%	—	59·13%	—	59·33%
Cl	—	40·63%	—	40·22%	40·67

Die bei den Analysen gefundenen Werthe stimmen also gut für eine Verbindung der Formel $PbCl_4$ — für das Bleitetrachlorid.

Bleitetrachlorid zersetzt sich beim Erwärmen, wie schon erwähnt wurde, glatt in Chlor und Bleidichlorid. Ich habe diese Reaction auch quantitativ verfolgt.

Ich wog über 1 *g* des Körpers in einem dickwandigen Einschmelzrohr ab, stellte dieses in eine Kältemischung und schmolz es zu. Das Rohr wurde dann mit einem Drahtnetz umhüllt und die Verbindung hierauf durch Wärme zersetzt. Nach dem Abkühlen wurde das an den Wänden der Röhre anhaftende $PbCl_2$ in das eine Ende gebracht. Die grüne Farbe des in derselben befindlichen Cl trat nun deutlich hervor. Durch Einstellen in eine Kältemischung wurde hierauf die Expansion des Gases geringer gemacht und die Röhre geöffnet, das Chlor

Digitized by Google

durch Erwärmen vertrieben, das pulverförmige Bleidichlorid zu Hornblei eingeschmolzen und nach dem Abkühlen gewogen.

Der durch die Abspaltung der zwei Cl-Atome entstandene Gewichtsverlust beträgt 20·616%, der theoretische für zwei Cl berechnete 20·305%.[1]

Wie bei dem Bleitetrachloridchlorammonium, so lassen sich auch bei dem $PbCl_4$ jodometrisch nur zwei Chloratome nachweisen, indem bei Einwirkung von KJ nur zwei J-Atome frei werden. Die Reaction geht vielleicht in zwei Phasen vor sich:

$$\text{I. } PbCl_4 + 4KJ = PbJ_4 + 4KCl.$$
$$\text{II. } PbJ_4 = PbJ_2 + J_2.$$

Die titrimetische Bestimmung dieser zwei J-Atome wurde wie bei dem Doppelsalze vorgenommen.

0·6159 *g* der Verbindung wurden in Jodkaliumlösung eingetragen, dann wurde auf einen Liter verdünnt und hierauf in je 250 cm^3 die freie Jodmenge mittelst Natriumthiosulfat bestimmt.

Es wurden verbraucht: 76 cm^3 $Na_2S_2O_3$-Lösung (vom Titer 0·00587 J).

0·6159 *g* $PbCl_4$ gaben 0·44612 *g* J = 0·124698 *g* Cl = 20·25%, berechnet 20·33%.

Titrirt man die das PbJ_2 enthaltende Flüssigkeit direct, so erhält man keine verlässlichen Resultate. Der Endpunkt der Reaction ist schwer zu erkennen. Einmal schon desshalb, weil das gelbe PbJ_2 den Farbenumschlag der Stärke abschwächt, weiter weil Natriumthiosulfat auf Bleijodid einwirkt. Man erkennt dies deutlich daran, dass das PbJ_2 durch überschüssiges $Na_2S_2O_3$ in ein grünliches Pulver umgewandelt wird und die durch Thiosulfat entfärbte Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder blau wird. Bei schnellem Arbeiten erhält man dennoch annähernd gute Zahlen, sonst sind sie immer höher.

Alle quantitativen Versuche sind durch die grosse Unbeständigkeit des Körpers, der sich nur unter concentrirter H_2SO_4 unzersetzt aufbewahren lässt, sehr erschwert. Nimmt man ihn

[1] Die Gewichtszahlen konnte ich leider in meinen Notizen nicht mehr auffinden, ich fand nur den berechneten procentischen Verlust.

Digitized by Google

aus derselben heraus, so findet schon nach einigen Augenblicken Zersetzung statt, wobei eine Trübung der Flüssigkeit wahrzunehmen ist.

Das Entnehmen und Abwägen von Proben ist daher mit Schwierigkeiten verbunden; am leichtesten lässt es sich auf folgende Weise ausführen:

Eine capillare Pipette wird unten rechtwinkelig abgebogen und zugeschmolzen, durch die Schwefelsäure in das Bleitetrachlorid geführt, dann mit einem Glasstab unten abgebrochen und nun wird vorsichtig aufgesaugt. Die Pipette wird dann herausgenommen, gut abgewischt und ihr Inhalt unter Verzicht auf die ersten und letzten Tropfen in ein Wägeglas gebracht. Auf diese Weise kann man ziemlich rasch wägen und ist sicher, keine Schwefelsäure mitzunehmen.

Das specifische Gewicht des Bleitetrachlorids ist 3·183 bei 0° C. Der gefundene Werth ist das Mittel der Zahlen von zwei Bestimmungen, die alle bei 0° C. ausgeführt wurden.

I. Piknometer leer	23·868 *g*	
» $+H_2O$ (0°)	31·575 *g*	sp. G. = 3·182
» $+PbCl_4$ (0°)	48·390 *g*	
II. Piknometer leer	22·452 *g*	
» $+H_2O$ (0°)	26·9025 *g*	sp. G. = 3·184
» $+PbCl_4$ (0°)	36·6225 *g*	

Durch Kältemischungen kann man die Verbindung zum Gefrieren bringen. Sie bildet dann eine gelbliche, durchscheinende, krystallinische Masse, welche bei ungefähr — 15° C. schmilzt. Erwärmt, zersetzt sich der Körper in der schon angegebenen Weise, sobald die Temperatur eine gewisse Höhe erreicht hat. Unter Schwefelsäure hält er sich jedoch beim Erwärmen ziemlich indifferent. Erhitzt man ihn mit H_2SO_4 in einer Retorte, welche ein trockener Chlorstrom passirt, so geräth er in eine dem Sieden ähnliche Bewegung, und in eine gekühlte Vorlage gehen sogar einige Tropfen der unzersetzten Verbindung über. Erreicht die Temperatur aber ungefähr 105° C., so findet eine explosionsartige Zersetzung statt. Es entweicht Salzsäure und Bleichlorid, beziehungsweise Bleisulfat scheiden sich in der Schwefelsäure und als Rauch im Hals der Retorte ab.

Digitized by Google

Analog dem $SnCl_4$ scheint auch das Bleitetrachlorid mit Wasser Hydrate zu bilden. Bringt man den Körper auf einem Uhrgläschen, das auf Eis liegt, mit einem Tropfen kalten Wassers zusammen, so bildet sich ein krystallinischer gelber Körper. Nimmt man das Uhrglas vom Eise weg, so findet bald Zersetzung statt, die von einem knackenden Geräusch begleitet ist. Dabei werden Theilchen der Substanz aus dem Uhrglas herausgeschleudert. Fügt man mehr gekühlten Wassers hinzu, so löst sich der Körper klar auf. Beim Erwärmen findet Zersetzung unter Abscheidung von $PbCl_2$ und Freiwerden von Chlor statt.

Viel H_2O zerlegt das $PbCl_4$, sowie das Doppelsalz $PbCl_4 . 2NH_4Cl$ zu Bleihyperoxyd und Salzsäure.

Ätznatronlösung scheidet sofort PbO_2 ab. Von Säuren lösen viele das $PbCl_4$ zu gelben Flüssigkeiten auf. Diese zersetzen sich durch Wärme, wobei Chlor frei wird.

Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung in jedem Verhältniss. Ammoniumchlorid fällt dann das früher beschriebene Bleitetrachloridchlorammonium, und dieses gibt mit concentrirter H_2SO_4 wieder flüssiges Bleitetrachlorid.

Mit kleinen Mengen gekühlter Salzsäure entsteht ein krystallinischer Körper, vielleicht ein Hydrochlorid von der Formel $PbCl_6H_2$.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Bleitetrachlorid nicht ein.

Interessant ist die Einwirkung von metallischem Natrium und Kalium. Beide Metalle schwimmen auf dem Bleitetrachlorid, ohne dass eine Reaction zu bemerken wäre, sie bedecken sich lediglich mit einer braunen Substanz, die PbO_2 sein dürfte. Erwärmt man Na mit $PbCl_4$ in einer Eprouvette, so zersetzt sich zuerst das Tetrachlorid in der bekannten Weise, dann tritt das Na in Action. Beim K tritt beim Erwärmen Explosion ein.

Quecksilber scheint auf Bleitetrachlorid in der Kälte nicht einzuwirken.

Die Isolirung des Bleitetrachlorids hat nicht nur das Interesse, dass sie die Tetravalenz des Bleies in anorganischen

Digitized by Google

Verbindungen ausser Zweifel setzt, sondern sie ist auch für die Beziehungen zwischen Blei und Zinn werthvoll.

Beide Metalle geben zwei Chloride der Formel RCl_2 und RCl_4.

Die Dichloride sind krystallinische, sehr beständige Körper, lassen sich beide zu dunkelgelben Flüssigkeiten einschmelzen, welche beim Abkühlen zu festen, glänzenden, schweren Krystallmassen erstarren. Beide sind in der Hitze flüchtig.

Die höheren Chloride sind beide flüssige Körper, rauchen an der Luft, sind beide flüchtig, doch zeigt sich beim $PbCl_4$ die Tendenz, zwei Cl-Atome abzuspalten und die niedere Verbindung zu bilden, während das Zinntetrachlorid verhältnissmässig sehr beständig ist und sich leicht destilliren lässt, was bei $PbCl_4$ nur in geringem Masse der Fall ist. Beide Chloride geben mit Ammoniumchlorid Doppelsalze, die isomorph sind.

Interessant ist das Verhalten der Chloride gegen Wasser.

Die beiden Zinnchloride verbinden sich mit grosser Begierde mit Wasser. Zinndichlorid dient bekanntlich als wasserentziehendes Mittel. Das Tetrachlorid raucht an feuchter Luft und bildet zahlreiche Hydrate.

Bleidichlorid ist nicht hygroskopisch; Bleitetrachlorid zeigt dasselbe Verhalten wie das $SnCl_4$, doch in schwächerem Masse. $PbCl_4$ raucht auch an der Luft, doch schwächer und dürfte es auch Hydrate bilden.

Zinn und Blei stehen einander demnach näher, als bis jetzt angenommen wurde. Das zeigt auch viel deutlicher ein Verhalten, auf das ich später zurückkommen werde.

Die Abscheidung des Bleitetrachlorids aus dem Bleitetrachloridchlorammonium durch concentrirte Schwefelsäure, sowie der Umstand, dass man das $PbCl_4$ unter H_2SO_4 aufbewahren kann, ohne dass eine Einwirkung zu bemerken wäre, scheint mir eine den bisherigen Erfahrungen entgegenlaufende Thatsache.

In allen Fällen, wo concentrirte Schwefelsäure auf Metallchloride in Substanz einwirkt, wird Chlorwasserstoff unter Bildung von Sulfaten ausgetrieben. Das $PbCl_4$ kann mit einem Überschusse concentrirter H_2SO_4 gewonnen und selbst erwärmt werden, ohne dass eine Reaction wahrzunehmen wäre.

Digitized by Google

Um festzustellen, ob dieses ungewöhnliche Verhalten nur bei dem Bleitetrachlorid oder auch bei anderen Chloriden angetroffen werde, habe ich die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auch auf andere Metallchloride untersucht und beabsichtige, diese Versuche noch fortzusetzen. Bis jetzt ist es mir zwar nicht gelungen, eine Gesetzmässigkeit im Verhalten der Metallchloride gegen Schwefelsäure zu finden, doch konnte ich feststellen, dass bestimmt $SnCl_4$ und wahrscheinlich auch $GeCl_4$ ebenso indifferent gegen concentrirte H_2SO_4 sind, wie $PbCl_4$.

Wie auf Bleichlorid, so wirkt Schwefelsäure auch auf Zinndichlorid. Wasserfreies, frisch dargestelltes $SnCl_2$ zersetzt sich bei Einwirkung von H_2SO_4 schon in der Kälte. Beim Erhitzen wird die HCl-Entwicklung stürmisch und bald tritt vollständige Lösung ein.

Auf $SnCl_4$ wirkt Schwefelsäure nicht ein. Auch beim Erhitzen ist die Einwirkung eine ziemlich schwache. Das $SnCl_4$ kann mit H_2SO_4 überschichtet, bei vorsichtiger Manipulation destillirt werden.

Trägt man das dem $PbCl_4 . 2NH_4Cl$ analoge Pinksalz $SnCl_4 . 2NH_4Cl$ in concentrirte Schwefelsäure ein, so scheidet sich $SnCl_4$ ab. Es entwickelt sich ebenfalls Chlorwasserstoff in grossen Mengen, die Abscheidung dauert jedoch etwas länger als beim $PbCl_4$. Nach Verlauf von circa 10—12 Stunden findet man am Boden des Gefässes farblose Tröpfchen einer Flüssigkeit, die $SnCl_4$ sind und beim Erwärmen in eine gekühlte Vorlage überdestillirt werden können. Die Zersetzung des Pinksalzes geht wie die der analogen Bleiverbindung vor sich.

$$SnCl_4 . 2NH_4Cl + H_2SO_4 = SnCl_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2HCl.$$

Durch die Munificenz des Herrn geh. Hofraths Prof. Dr. Clemens Winkler, welcher auf Ansuchen des Herrn Prof. Dr. Skraup mir nahezu 2 *g* Germaniumtetrachlorid zur Verfügung stellte, wurde ich in die angenehme Lage versetzt, auch einige Versuche mit dieser Verbindung vorzunehmen.

Es ist mir ein besonderes Vergnügen, Herrn Prof. Dr. Cl. Winkler für seine gütige Spende bestens zu danken.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Germaniumtetrachlorid in der Kälte nicht ein. Auch beim Erhitzen ist keine

Digitized by Google

besondere Einwirkung wahrzunehmen. In eine mit Schwefelsäure beschickte Retorte gebracht, schwamm das $GeCl_4$ auf der Säure und destillirte beim Erwärmen unverändert über. Es war keine Salzsäureentwicklung wahrzunehmen und in der Schwefelsäure konnte nach dem Abrauchen etc. kein Ge nachgewiesen werden. Nach diesem Verhalten war zu schliessen, dass sich das $GeCl_4$ aus einem dem Pinksalz analogen Doppelsalze mit Schwefelsäure werde ausscheiden lassen. Ich habe mich vergebens bemüht, dieses bisher nicht bekannte Salz darzustellen.

Eisenchlorür und Eisenchlorid, mit aller Sorgfalt bei Abschluss jeder Feuchtigkeit bereitet und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, reagiren schon in der Kälte unter Ausscheidung von Salzsäuredämpfen anscheinend gleich energisch.

Antimon-Trichlorid und Pentachlorid, durch Destillation (das Pentachlorid nach der Sättigung mit Chlor im Vacuum) gereinigt, werden, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, im Vacuum destillirt werden, leicht angegriffen. In der Kälte ist die Einwirkung auf das Trichlorid schwach, Pentachlorid wird leichter angegriffen. Im Allgemeinen ist das Trichlorid die beständigere Verbindung. Die Reactionen scheinen hier übrigens, besonders beim Pentachlorid, complicirter zu verlaufen.

Es sei noch des Versuches erwähnt, das Bleitetrabromid oder ein Doppelsalz desselben mit NH_4Br, KBr oder NaBr darzustellen.

Es wurde reines Bleibromid mit rauchender Bromwasserstoffsäure und mit Brom behandelt, ohne dass die Bildung eines neuen Körpers wahrgenommen werden konnte.

Bei einem weiteren Versuche wurde reines, frisch bereitetes Bleihyperoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Kühlung behandelt. Auch dieser Versuch blieb resultatlos.

Endlich habe ich auf Bleibromid genügende Mengen Brom bei Gegenwart eines Überschusses an wässeriger Bromkaliumlösung einwirken lassen.

Es lässt sich Anfangs und bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung beobachten, stellt man jedoch das Gemisch

Digitized by Google

in Eis ein, so bemerkt man nach 10—12 Stunden die Bildung eines rothbraunen krystallinischen Körpers. Dieser zersetzt sich, sobald er aus der Flüssigkeit herausgenommen wird, rasch unter Freiwerden von Brom. Im weissen Rückstande kann man Bleibromid und Kalium nachweisen, woraus auf ein Bleitetrabromidbromkalium zu schliessen wäre.

Zweifellos lassen sich organische Verbindungen von Bleitetrabromid und Bleitetrajodid, wie aus den Versuchen von Classen und Zahorski hervorgeht, viel leichter darstellen.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlasst, Herrn Prof. Dr. Zd. H. Skraup für die vielfache freundliche Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure

von

Franz Schranzhofer.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über Pyridincarbonsäuren gelangte Roser[1] durch Behandlung von Cinchomeronsäure mit überschüssigem Jodmethyl unter Druck bei Gegenwart von Methylalkohol zur Apophyllensäure, dem Methylbetain der Cinchomeronsäure. Es schien daher von Interesse, das Verhalten substituirter Cinchomeronsäuren, so der Papaverinsäure im gleichen Falle zu untersuchen.

Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt, der mich hiezu anregte, bin ich für fördernden Rath, wie Überlassung des werthvollen Ausgangsmateriales zu tiefstem Danke verpflichtet.

Entsprechend den Roser'schen Angaben wurden je 2 *g* Papaverinsäure mit 5 *g* Jodmethyl und 30 *g* Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren 18—19 Stunden lang auf 100° erhalten. Bei Eröffnung zeigte sich starker Druck und war das entweichende Gas an seiner Brennbarkeit als Methyläther erkennbar. Den Boden der Röhren bedeckten strahlig aggregirte gelbbraune Nadeln, die überstehende Flüssigkeit war roth gefärbt. Erhitzen über die angegebene Zeit hinaus war ohne merkbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaction, hingegen nicht die Variation der Versuchsbedingungen in Bezug auf die Quantität des Methylalkohols. Bei späteren Darstellungen

[1] Roser W., Ann. *234*, 116.

Digitized by Google

wurde, um die häufigen Explosionen der Röhren zu vermeiden, ein Schiff'scher Digestor mit Glaseinsatz angewandt und zunächst versuchsweise die Menge des Methylalkohols auf ein Drittel der obigen beschränkt. Es unterblieb die Bildung des einen der zu beschreibenden Reactionsproducte. Ein grösserer Überschuss an Jodmethyl hingegen führte zur Entstehung nicht weiter untersuchter blauvioletter Säulchen neben den sonst beobachteten Substanzen.

Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylalkohols und Jodmethyls hinterblieb ein Syrup, der bald zu stark jodhältigen Krystallen erstarrte. Mit Wasser in Berührung gebracht, verharzten dieselben augenblicklich; wurden sie mit einer grossen Menge desselben gekocht, so lösten sie sich wohl mit gelber Farbe, es schied sich aber bald ein amorph erstarrendes leicht verharzendes Öl ab.

Ein umwandelnder Einfluss des Wassers zum mindesten auf einen Theil der Reactionsproducte war nicht zu verkennen; ausserdem war bei der leichten Veränderlichkeit der zu erwartenden Ammoniumbase das Eindampfen so grosser Flüssigkeitsmengen — für wenige Gramm waren mehr als 12 *l* Wasser zur Auflösung nöthig gewesen — misslich, daher wurde, nachdem von den sich darbietenden hydroxylfreien Lösungsmitteln Aceton als das geeignetste erschien, das jodhaltige Reactionsproduct mit diesem am Rückflusskühler gekocht. Zwei Körper gingen in Lösung, während ein dritter als schwer löslich zurückblieb.

Da die Absicht bestand, an Stelle der Jodide die möglicherweise beständigeren Chloride zu isoliren, wurde der in Aceton unlösliche Körper in verdünntem Methylalkohol, auch Wasser allein, gelöst und mit Chlorsilber entjodet; feuchtes Chlorsilber diente auch zur Entjodung der Acetonlösung. Beide Lösungen schieden eingeengt Krystalle ab, die methylalkoholische tiefgelbe rhombische Täfelchen, (*A*), die Acetonlösung weisse Krystallkörner, (*B*) und grössere Aggregate schwach röthlich gefärbter Krystalle (*C*), die durch fractionirte Krystallisation aus Aceton getrennt werden konnten. Die Endproducte waren in der Regel vollkommen halogenfrei, indem die Reaction offenbar wie bei den Alkylhalogenen der Cinchomeronsäure verlief.

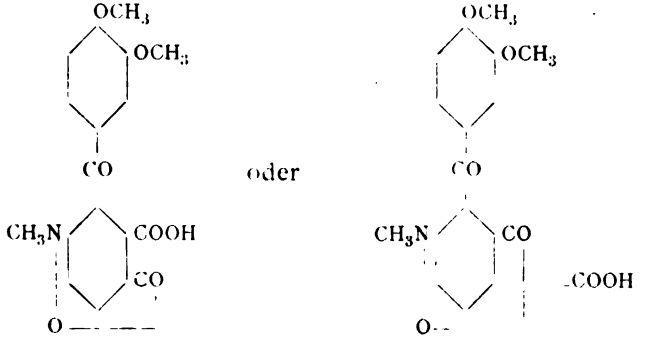
Digitized by Google

Die Trennung durch Aceton ist keine scharfe, was daraus hervorgeht, dass jeder Fraction geringe Quantitäten der anderen beobachteten Verbindung beigemengt sind. Die (*B*) und (*C*) enthaltende Fraction ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aceton völlig frei von dem gelben Körper (*A*); die Fraction, die (*A*) enthält, ist hingegen nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein zu erhalten. So lange noch geringe Mengen der anderen Körper beigemengt sind, fällt (*A*) mehlig aus, erst, wenn die in Wasser schwerer lösliche Beimengung in Form wasserheller Krystalle sich abscheidet, gelingt es, (*A*) als gelbe, durchsichtige rhombische Täfelchen rein zu erhalten.

Untersuchung der in Aceton schwer löslichen Substanz (*A*).

Rhomboide, durchsichtige Täfelchen von gelber Farbe, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 192—94° unter Aufbrausen und Dunkelfärbung schmolzen. In Natriumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung löslich.

Nach den unten angeführten Analysen liegt das Methylbetain der Papaverinsäure vor, welches auch α-Veratroylapophillensäure genannt werden könnte, wobei allerdings ebensowenig, wie bei Apophillensäure selbst sichergestellt ist, welches Carboxyl an der Betainbildung betheiligt ist.



I. 0·2319 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 0·5000 *g* Kohlensäure und 0·0946 *g* Wasser.

II. 0·2394 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0·5133 *g* Kohlensäure und 0·0946 *g* Wasser.

Digitized by Google

III. 0·2573 *g*, bei 100° getrocknet, gaben 10 *cm*³ Stickstoff bei 732·8 *mm* Druck und 16°.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7$
	I	II	III	
C	58·88	58·85	—	59·15
H	4·74	4·39	—	4·35
N	—	—	4·35	4·06

Die Säure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser; sie wird beim Trocknen bedeutend lichter in der Farbe.

0·2433 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° getrocknet 0·0129 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7+H_2O$
5·30	4·95

Die Säure zersetzt Carbonate unter Bildung krystallinischer Salze. Kupferacetat liefert kein Kupfersalz der neuen Säure.

Silbersalz. 0·5 *g* Säure wurden in wässeriger Lösung mit 0·2 *g* Silbercarbonat gekocht, und die filtrirte Lösung im luftleeren Exsiccator unter Lichtabschluss eingedunstet. Es bildeten sich krystallinische Schollen, die nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° analysirt wurden.

Die äusserst lichtempfindlichen Krystalle zersetzten sich in der Capillare bei 137°.

0·2955 *g* gaben 0·0707 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}AgNO_7$
Ag	23·92	23·89

Barytsalz. In gleicher Weise durch Einwirkung von Säure auf kohlensaures Baryum erhalten, krystallisirte es in centimetergrossen durchsichtigen grünlichgelben Prismen.

Digitized by Google

0·2273 *g* Substanz bei 120° getrocknet gaben 0·4134 *g* Kohlensäure und 0·0713 *g* Wasser, ferner 0·0619 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N_2O_{14}Ba$
C.....	49·60	49·46
H.....	3·47	3·39
Ba.....	16·01	16·60

Chlorhydrat. Da die Säure selbst in kochender concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, wurde dieselbe mit einem grossem Überschusse des Lösungsmittels in der Kochhitze behandelt, gleichzeitig gasförmige Salzsäure eingeleitet und im Salzsäurestrome erkalten gelassen. Es fallen dann citronengelbe Säulchen aus, die bei 182—184° unter Gasentwicklung schmelzen.

Bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet, geben sie 1 Molekül Wasser ab. Vorgelegte $^1/_{10}$ Normallauge hatte dabei ihren Titre nicht geändert, wodurch nachgewiesen erscheint, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen nicht durch den Weggang von Salzsäure beeinflusst ist.

0·3846 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·1451 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7HCl$
Cl.....	9·33	9·56

0·4019 *g*, bei 100° getrocknet, nahmen um 0·0173 *g* ab;

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7HCl+H_2O$
H_2O.....	4·30	4·50

Das Chlorhydrat, mit Wasser gekocht, gibt wieder Krystalle der Betaincarbonsäure.

Digitized by Google

Platindoppelsalz. Die Betaincarbonsäure wurde in kochender Salzsäure gelöst und der kochenden Lösung Platinchlorid im Überschusse zugesetzt; beim Erkalten scheiden sich Schollen orangerother Krystalle ab, die unter dem Mikroskope vollkommen homogen erscheinen.

Die krystallinische Ausscheidung wurde abfiltrirt, und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, wodurch eine auffallende Hellfärbung des Präparates bewirkt wurde. Es wurde daher der veränderte Niederschlag abermals in heisser Salzsäure gelöst, nochmals etwas Platinchlorid zugesetzt und am Wasserbade eingeengt; es schieden sich hiebei wieder Krystalle ab, die den zuerst beobachteten vollkommen gleich waren. Dieselben wurden filtrirt, mit kalter Salzsäure gewaschen, und im Exsiccator über Kalk stehen gelassen.

Die Analyse des so gewonnenen, wegen befürchteter Zersetzung ungetrocknet hiezu verwendeten Präparates, ergab nachstehendes Resultat:

0·2336 *g* Substanz gaben 0·3435 *g* Kohlensäure und 0·0869 *g* Wasser, ferner 0·0235 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C.....	40·10
H.....	4·13
Pt	10·06

Der Rest des Präparates wurde nun bei 100° getrocknet.

0·3573 *g* verloren an Gewicht 0·0067 *g*.

In 100 Theilen:

Gefunden
1·87

In der getrockneten, scheinbar unveränderten Substanz wurde Platin bestimmt.

0·3506 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·0356 *g* Platin.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	auf wasserhältiges Salz bezogen
Pt.....	10·15	9·96

Ein zweites, auf gleiche Art dargestelltes Platindoppelsalz ergab, wenn auch nicht mit der angeführten Analyse genau, so doch nahezu übereinstimmende Resultate; es war daraus der Schluss zu ziehen, dass ich das normale Doppelsalz der Methylpapaverinbetaincarbonsäure nicht in Händen hatte, welches mit 1 Molekül Wasser, was obig gefundenem Wassergehalte entsprechen würde, verlangt:

	$(C_{17}H_{15}NO_7HCl)_2PtCl_4+H_2O$
C.....	36·18
H.....	3·01
Pt	17·49
N.....	2·48
H_2O.....	1·59

Es wurde nun versucht, das Salz unter Anwendung hochconcentrirter Salzsäure als Lösungsmittel darzustellen, dementsprechend das Chlorhydrat der Methylpapaverinbetaincarbonsäure in concentrirter kochender Salzsäure gelöst, gleichzeitig Salzsäuregas eingeleitet, festes Platinchlorid im Überschuss eingetragen und die klare Lösung im Salzsäurestrom erkalten gelassen; es schieden sich hiebei den früheren vollkommen gleichende Krystalle aus, die abfiltrirt und über Kalk getrocknet wurden.

I. 0·1801 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0188 *g* Platin.

II. 0·3919 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei 744·5 *mm* Druck und 22° 10·75 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I.	II.
Pt .....10·43		—
N.....	—	3·14

Digitized by Google

0·1841 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0030 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden
H_2O.....	1·62

Es war also auch unter den jetzt eingehaltenen Bedingungen nicht das normale Platindoppelsalz entstanden, dessen Darstellung bei der Apophyllensäure, als deren Derivat meine Säure aufzufassen ist, keine Schwierigkeit zu machen scheint.

Ich bin vorläufig nicht in der Lage, für die auffallende Zusammensetzung dieses Salzes, das nicht viel mehr als die Hälfte des Platingehaltes aufweist, der dem normal zusammengesetzten Platindoppelsalz entsprechen würde, eine befriedigende Deutung zu geben, möchte aber darauf aufmerksam machen, dass es Goldschmiedt[1] trotz vielfacher Bemühung überhaupt nicht gelungen ist, ein Platindoppelsalz der Papaverinsäure darzustellen.

Der Umstand, dass bei Einwirkung von Salzsäure auf Apophyllensäure erst bei Temperaturen über 200° Abspaltung des Methyls aus der Apophyllensäure erfolgt, war einer der Hauptgründe, die v. Gerichten[2] veranlassten, seine ursprüngliche Auffassung der Apophyllensäure als eines sauren Methylesters der Cinchomeronsäure aufzugeben und ihn zur Aufstellung einer Betainformel für dieselbe führten, welche dann durch die spätere Synthese Roser's ihre Bestätigung erhielt. Auch Hantzsch[3] hebt die grosse Widerstandsfähigkeit betainartiger Körper gegen Salzsäure hervor, indem beispielsweise das Methylbetain der Nicotinsäure dadurch selbst bei 260° nicht angegriffen wurde.

Die Anwendung dieser Methode auf das Methylbetain der Papaverinsäure versprach keinen Erfolg, da gleichzeitig mit der eventuellen Abspaltung des an Stickstoff gebundenen Methyls auch die Methoxylgruppen abgespalten würden, wobei, nach

[1] Goldschmiedt G., Monatshefte, *6*, 390.

[2] Gerichten E. v., Ber. XIII, 1635, Ann. *210*, 79.

[3] Hantzsch A., Ber. XIX, 31.

Digitized by Google

den Erfahrungen Goldschmiedt's[1] bei Papaverinsäure selbst, schmierige Producte zu erwarten wären, so dass darauf verzichtet werden musste, aus der neuen Substanz die Papaverinsäure zu regeneriren.

Verhalten gegen kochendes Barytwasser.

Hantzsch dehnte seine oben citirte Untersuchung auch auf das Verhalten des Nicotinsäuremethylbetains gegen kochendes Barytwasser aus und fand, dass dabei aller Stickstoff in Form von Methylamin eliminirt und eine nicht näher erforschte Säure gebildet wurde, die Silberlösung fast momentan reducirt. Das Studium dieser Reaction in ihrer Anwendung auf das Methylbetain der Papaverinsäure schien daher die Möglichkeit interessanter Ergebnisse zu bieten.

Das Methylbetain wurde in Barytwasser von der beiläufigen Concentration 1 : 10 unter Kochen gelöst, hierauf das überschüssige Baryum unter Erwärmen mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat am Wasserbade stark eingeengt, da das gebildete Salz, das sich in feinen, glänzenden Nadeln abscheidet, in Wasser sehr leicht löslich ist.

0·2557 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 120° getrocknet 0·0395 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

Gefunden
15·44

0·2162 *g* der bei 120° getrockneten Substanz ergaben 0·3136 *g* Kohlensäure und 0·0656 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C.....	39·54
H.....	3·37
Ba.....	26·93

[1] Goldschmiedt G., Monatshefte, *4*, 707.

Digitized by Google

Das gebildete Salz ist sehr schwer vollständig zu verbrennen. Das als Asche restirende Baryumcarbonat war durch Kohlenpartikel grau gefärbt und wurde nach Überschichtung mit Kaliumbichromat neuerdings verbrannt. Die dabei resultirende Kohlensäure, welche mehr betrug, als der gewogenen Menge Baryumcarbonat entsprach, ist in den oben erwähnten Gesammtbetrag einbegriffen.

In einem neuen Theile lufttrockenen Salzes wurde eine Baryumbestimmung ausgeführt.

0·3851 *g* gaben 0·1374 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden
Ba	22·55

Das analysirte Salz schien seinem Aussehen nach homogen zu sein. Die gefundene procentische Zusammensetzung stimmt nahezu mit der des neutralen Baryumsalzes eines Methylammoniumhydroxydes der Papaverinsäure, das mit 6 Moleküle Wasser krystallisirt, von denen bei 120° nur 5 abgespalten wurden. Dessen Formel würde verlangen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{17}H_{15}NO_8Ba+H_2O$	$C_{17}H_{15}NO_8Ba+6H_2O$
C	39·53	—
H	3·28	—
Ba	26·55	22·60

Die Vermuthung, dass in dem analysirten Salze ein Salz gleicher Zusammensetzung, wie das oben berechnete, vorlag, muss jedoch mit äusserster Reserve ausgesprochen werden, nachdem sich zeigte, dass durch Anwendung von concentrirterem Barytwasser auch bei dem Methylbetain der Papaverinsäure ein wenn auch langsamer Abbau des Moleküls erfolgte.

Das Betain, mit kalt gesättigter Barytlösung übergossen, veränderte sich zunächst nicht; allmälig löste es sich, unter-

Digitized by Google

stützt durch Erwärmen, zu einer gelben Flüssigkeit. Diese wurde aufgekocht und wie früher das Salz daraus gewonnen Dasselbe war oberflächlich leicht roth gefärbt, welche Färbung durch Verreiben mit sehr wenig kaltem Wasser und sofortiges Absaugen nahezu beseitigt werden konnte. Im Vacuum im Wasserstoffstrome bei 150° getrocknet, erfuhr das Salz einen die procentische Gewichtsabnahme des früher analysirten Salzes überschreitenden Verlust; doch ist dieser nicht allein auf Rechnung des weggegangenen Wassers zu setzen, es zeigte sich vielmehr auch ein Sublimat aus sehr feinen Nadeln, die bei 58—59° schmelzen.

Die Quantität dieses Spaltungsproductes war jedoch viel zu gering, um dasselbe der Analyse unterziehen zu können.

Ein weiteres Spaltungsproduct des Betainmoleküls wird gewonnen, wenn man aus dem durch Barytwasser gebildeten Salze Baryum mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt. Es scheiden sich im Filtrate weisse Nadeln ab, die sublimirbar sind und bei 181—182° ohne Gasentwicklung schmelzen. Auch hier war die gewonnene Menge zu gering, um die Substanz analysiren zu können. Das Methylbetain der Papaverinsäure ist überhaupt ziemlich widerstandsfähig selbst gegen concentrirtes Barytwasser, was dadurch erwiesen ist, dass aus der Mutterlauge obiger Krystalle vom Schmelzpunkte 181—182° Krystalle des unveränderten Betains ausfielen. Abspaltung von Methylamin konnte nicht beobachtet werden.

Untersuchung der in Aceton leicht löslichen Substanz (*C*).

Diese Substanz besteht aus Aggregaten ziemlich grosser, weisser Tafeln vom Schmelzpunkt 122—124°. Dieselben sind in Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, fast ebenso leicht in Essigäther. Bei längerem Liegen am Lichte färben sich die Krystalle oberflächlich leicht rosa.

Unlöslich in kohlensaurem Natron, gehen sie bei längerem Kochen mit Wasser, zweckmässig unter Zusatz von Salzsäure, mit gelber Farbe in Lösung, aus der beim Abkühlen gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte des Methylbetains der Papaverinsäure ausfallen. Dies deutet auf eingetretene Verseifung, und

Digitized by Google

die Analysen ergaben in der That, dass der Methylester des Papaverinsäuremethylbetains vorlag.

Die Substanz ist wasserfrei.

I. 0·2477 *g* ergaben 0·5452 *g* Kohlensäure und 0·1096 *g* Wasser.

II. 0·2309 *g* ergaben 0·5064 *g* Kohlensäure und 0·1000 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_7$
	I	II	
C.....	60·03	59·81	60·17
H.....	4·91	4·76	4·73

In dem bereits erwähnten Falle, wo dem Gemenge von Jodmethyl und Papaverinsäure nur ein Drittel der sonst in Anwendung gekommenen Menge von Methylalkohol beigesetzt wurde, unterblieb die Bildung des Esters.

Verdünnte Kalilauge löst den Ester erst nach längerem Kochen. Die farblose Lösung, mit Salzsäure angesäuert, färbt sich sofort gelb und nach einiger Zeit fallen feine, seidenglänzende, schwach gelbliche Krystalle, die bei 221—222° unter Gasentwicklung schmelzen.

Leider war auch deren Menge zu gering, um eine Analyse des neuen Körpers ausführen zu können.

Untersuchung der in Aceton löslichen Substanz (*B*).

Weisse, unter dem Mikroskope durchaus homogen erscheinende Nadeln, in Aceton, Essigäther und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Sehr charakteristisch für die Substanz ist die Schwerlöslichkeit in Wasser. Aus der noch heissen Lösung fallen die Krystalle in Form zartester, glänzender Nadeln sofort rein aus. Es wurde daher auch dieses Lösungsmittel benützt, um die Substanz umzukrystallisiren. Schmelzpunkt 195—197° unter Gasentwicklung.

Die Substanz ist wasserfrei.

Digitized by Google

I. 0·2129 *g* gaben 0·4612 *g* Kohlensäure und 0·0869 *g* Wasser.

II. 0·4256 *g* gaben 16·25 cm^3 Stickstoff bei 25° und 743 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7$
	I	II	
C	59·08	—	59·17
H	4·53	—	4·35
N	—	4·20	4·06

Nach dem Resultate dieser Analyse erscheint die Substanz als ein Isomeres des gelben Methylbetains der Papaverinsäure. Die Isomerie konnte möglicherweise darauf beruhen, dass in den beiden Säuren verschiedene Carboxyle an der Betainbildung betheiligt sind. Die Untersuchung des nachstehend beschriebenen Barytsalzes beweist, wenn dasselbe auch nicht gut stimmende Analysenzahlen lieferte, dass dies nicht der Fall ist.

Barytsalz. Die Säure wurde in kochendem Wasser gelöst und der heissen Lösung fein zerriebenes aufgeschlemmtes Baryumcarbonat zugefügt. Die Entwicklung von Kohlensäure war deutlich, zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit gekocht und die heiss filtrirte Lösung am Wasserbade eingengt. Das Salz, das in breiten weissen Nadeln sich ausscheidet, ist ziemlich schwer löslich, doch immerhin beträchtlich leichter als die freie Säure.

Das Salz ist vollkommen wasserfrei. Die Analyse ergab einen für das neutrale Salz $C_{17}H_{13}NO_7Ba$ etwas zu hohen Baryumgehalt — gefunden in 100 Theilen 29·9, berechnet 28·5 — welcher aber, da das Salz durch Zersetzung von Carbonat dargestellt worden war, immerhin beweist, dass die Säure eine zweibasische ist. Ich enthalte mich vorläufig mit Rücksicht auf die geringen Erfahrungen, die mir über diese Substanz zur Verfügung stehen, naheliegende Vermuthungen über die Constitution dieser weissen zweibasischen Säure auszusprechen.

Digitized by Google

Wird das Baryumsalz, in Wasser gelöst, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, so schiessen nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats aus der erkaltenden Lösung gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 222—225° an, die offenbar identisch sind mit jener Substanz, welche nach der Verseifung des Methylbetainpapaverinsäureesters mit Kalilauge aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säuren abgeschieden werden konnten; ferner kann man diese bei 222° schmelzende Substanz auch erhalten, wenn man die weisse Säure in Kalilauge auflöst und durch Säuren das gebildete Salz wieder zersetzt.

Bei einzelnen Darstellungen wurden, wenn die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel vermieden wurde, an Stelle der bei 195—197° schmelzenden wasserfreien Säure, Körper erhalten, die sich von ihr in mancher Beziehung unterschieden. Sie sind nicht so schwer in Wasser löslich, fallen aber aus dieser Lösung häufig in Gestalt eines amorph erstarrenden Öles aus, das erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, Aceton oder Essigäther die Fähigkeit erlangt, auch aus Wasser krystallinisch auszufallen. Diese Körper besitzen vor der Behandlung mit Wasser wechselnden, meist höheren Schmelzpunkt als die weisse Säure, bis 205—207° und scheinen, trotzdem sie schön in wasserhellen Säulchen krystallisiren, Gemische, vielleicht eines Ammoniumhydroxydes mit der weissen zweibasischen Säure oder deren Ammoniumoxyde darzustellen, auch erleiden sie beim Trocknen bei 100° einen Gewichtsverlust, der etwa $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser entspricht. Die wiederholt von solchen Substanzen ausgeführten Analysen ergaben immer Zahlen, welche auf ein Gemisch der bereits beschriebenen weissen Substanz mit dem Methylammoniumhydroxyde der Papaverinsäure hinwiesen.

Ich glaube mich umsomehr zu dieser Vermuthung berechtigt, als eine derartige Substanz, die mit $1^1/_2$ Molekül Wasser krystallisirte und nach der Analyse — gefunden 58·53% C — um circa ein halbes Procent Kohlenstoff weniger enthielt, als die weisse zweibasische vom Schmelzpunkt 195—197, mit Bariumcarbonat ein Salz gab, das vollständig auf das neutrale Barytsalz des Methylammoniumoxydes der Papaverinsäure stimmte.

Die Substanz war wasserfrei.

Digitized by Google

0·1496 *g* der bei 120° getrockneten Substanz ergaben 0·2287 *g* Kohlensäure und 0·0400 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N_2O_{15}Ba_2$
C	41·69	41·72
H	2·97	2·86
Ba	28·17	28·01

Die Umständlichkeit ausreichender Materialbeschaffung verhinderte vorläufig eine eingehendere Aufhellung der schwierigen Verhältnisse in diesem Gebiete.

Wenn einerseits die Auffassung der gelben Säure als α-Veratroylapophyllensäure und der bei 122° schmelzenden Substanz als deren Methylester kaum anfechtbar sein dürfte, so ist anderseits die Structur der weissen isomeren Säure noch keineswegs sichergestellt und ist vor allem die eingehende Untersuchung der durch Alkalien aus beiden Säuren erhaltenen krystallisirten Umwandlungsproducte dringend nothwendig. Ich hoffe bald über diesen Gegenstand ausführlicher berichten zu können.

Digitized by Google

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen

von

G. Vortmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Während zur elektrolytischen Bestimmung einzelner Metalle der sogenannten »Schwefelammoniumgruppe« verschiedene Methoden vorliegen, ist die Trennung derselben durch Elektrolyse bisher noch wenig bearbeitet worden. Wenn wir von der Abscheidung des Mangans absehen, welches durch Fällung des Superoxyds von den übrigen Metallen gut getrennt werden kann, so existirt in dieser Gruppe nur eine Methode, welche von Le Roy[1] zur Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel in Vorschlag gebracht wurde. Nach derselben werden die Metalle aus ammoniakalischer, mit Citronensäure und Ammonsulfat versetzter Lösung gefällt und gewogen; hierauf bringt man in die Schale eine ammoniakalische Lösung von Ammonsulfat und macht die Schale zur positiven Elektrode, wodurch Kobalt und Nickel in Lösung gehen und sich wieder an der negativen Elektrode abscheiden, während das Eisen nur oxydirt, aber nicht gelöst wird. Le Roy hat in seiner Mittheilung keine Belege angeführt; es ist daher nicht zu ersehen, wie weit die Methode brauchbar ist. Nach meinen Versuchen erhält man nur dann befriedigende Resultate, wenn die Menge des Eisens im Verhältniss zum Kobalt und Nickel eine sehr

[1] Compt. rend., 1891, 112, 722.

Digitized by Google

geringe ist; die Auflösung und Wiederabscheidung der letzteren nimmt jedoch sehr lange Zeit in Anspruch. Ist viel Eisen vorhanden, so lässt sich eine Trennung überhaupt nicht bewerkstelligen, indem nur ein geringer Theil von Nickel und Kobalt gelöst wird.

Ich habe das Verhalten alkalischer Lösungen von Zink, Eisen, Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse eingehend geprüft und dasselbe bei den genannten Metallen so verschieden gefunden, dass nicht nur eine Trennung derselben möglich ist, sondern dass auch die Bestimmung einzelner Metalle (Zink, Eisen) leichter auszuführen ist, als nach den bisherigen Methoden. Die alkalischen Lösungen bereitete ich durch Zusatz von weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge zu den wässerigen oder sauren Lösungen der Metallsalze. Die Fällung des Eisens aus ammoniakalischer Tartratlösung haben schon früher Ed. F. Smith und Fr. Muhr[1] empfohlen; dieselben gaben an, dass sich auf diese Weise das Eisen von Aluminium trennen lasse, dass aber Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium ebenfalls quantitativ gefällt werden.

Ferner untersuchte ich, welchen Einfluss in der Flüssigkeit suspendirte Niederschläge auf die elektrolytische Fällung gelöster Metalle ausüben. Bisher trachtete man, nur vollkommen klare Lösungen der Elektrolyse zu unterwerfen. Ich beobachtete nun, dass Niederschläge, welche durch den Strom nicht zersetzt werden, die Abscheidung der Metalle gar nicht beeinträchtigen. So wird Eisenhydroxyd, welches in einer ammoniakalischen Flüssigkeit vertheilt ist, durch einen Strom bis zu 1·0 Ampère nicht zersetzt, während in der Lösung enthaltene Metalle, wie Kobalt, Nickel und Kupfer quantitativ gefällt werden.

Bevor ich zur Beschreibung der Bestimmungs- und Trennungsmethoden übergehe, will ich noch in Kürze die von mir benützten Apparate besprechen.

Als Stromquelle benützte ich anfangs Bunsen'sche Elemente, wandte jedoch an Stelle der Salpetersäure eine mit

---

[1] Journ. anal. and appl. Chem., 1891, 5, 488, durch Chem. Ztg. Rep. XV, 272.

Digitized by Google

Schwefelsäure versetzte, gesättigte Kaliumbichromatlösung an. Seit einigen Monaten wende ich nur Accumulatoren an. Jede Accumulatorzelle enthält fünf positive und sechs negative Platten, besitzt 2 Volt Spannung und eine Capacität von 25 Ampère-Stunden. Ich benützte zu allen Versuchen zwei solcher Zellen, welche auf Spannung geschaltet waren. Der Strom wurde durch Rheostate auf die gewünschte Stärke reducirt. Zum Messen der Stromstärke diente ein Federgalvanometer von Kohlrausch; die Messung wurde stets so vorgenommen, dass das Galvanometer gleichzeitig mit der Zersetzungszelle in den Stromkreis eingeschaltet wurde und die Messung auch während der Elektrolyse zu jeder beliebigen

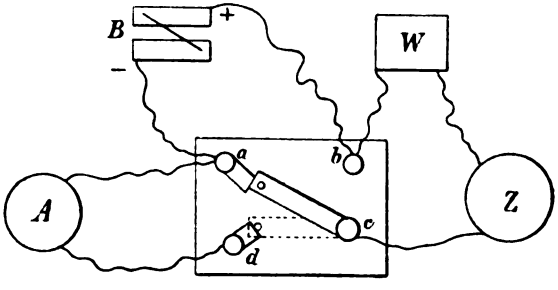


Fig. 1.

Zeit vorgenommen werden konnte. Um ein und denselben Messapparat für mehrere gleichzeitig stattfindende Analysen anwenden zu können, wurde in den Stromkreis ein Umschalter eingeschlossen. Derselbe besteht aus einem Brett, auf welchem vier Klemmschrauben befestigt sind, deren zwei (*a*, *b*) zur Aufnahme von je zwei Drähten eingerichtet sind. Diese doppelten Klemmschrauben sind mit der Batterie (*B*) in Verbindung. An der Schraube (*c*) befindet sich ein Hebel; ist derselbe mit *a* verbunden, so geht der Strom nur durch den Widerstand und die Zersetzungszelle; dreht man aber den Hebel nach *d*, so wird das Ampèremeter *(A)* in den Stromkreis eingeschaltet. Der Apparat gestattet daher, das Ampèremeter zu jeder Zeit ohne sonstige Änderung ein- oder auszuschalten. Der Widerstand des Ampèremeters ist so gering, dass er für gewöhnlich vollständig vernachlässigt werden kann.

Digitized by Google

Als Zersetzungszelle wandte ich als Kathode eine Platinschale an von circa 40 *g* Gewicht, 170 cm^3 Inhalt und 125 cm^2 Oberfläche, als Anode hingegen eine runde Platinscheibe von 4·5 *cm* Durchmesser. Ausserdem benützte ich sehr viel auch gut versilberte Kupferschalen; dieselben wogen circa 45 *g*, fassten 150 cm^3 Flüssigkeit und hatten 115 cm^2 Oberfläche. Diese Schalen lassen sich zur Abscheidung aller Metalle verwenden, welche in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löslich sind; nur stark ammoniakalische Flüssigkeiten sind zu vermeiden. Schalen aus Silber dürften überhaupt in Anbetracht ihres geringen Preises im Verhältniss zum Platin für alle elektrolytischen Arbeiten sehr gut verwendbar sein, selbst zur Fällung von Metallen aus ammoniakalischer Lösung, wozu sich die versilberten Kupferschalen nicht gut eignen. Die Versilberung leidet wenig, und habe ich die Schalen etwa nach zweimonatlichem Gebrauche innen wieder versilbern müssen, was im Laboratorium leicht auszuführen ist. In manchen Fällen, besonders bei Trennungen, wandte ich als Zersetzungsgefäss eine Krystallisirschale von 8 *cm* Durchmesser und 5 *cm* Höhe an; hierbei benützte ich als Anode eine Platinscheibe, welche an einem langen Platindraht befestigt war, und als Kathode eine versilberte Kupferscheibe von 5 *cm* Durchmesser, die an einem 5 *cm* langen versilberten Kupferdraht befestigt und mittelst einer Klemmschraube mit einem Elektrodenhalter verbunden werden konnte; statt der versilberten Kupferscheibe diente auch eine ebenso grosse Platinelektrode. Während der Elektrolyse wurde das Gefäss mit einem Uhrglase bedeckt, welches in zwei gleiche Theile gespalten war. Zur Vermeidung der sonst bei der Elektrolyse gebräuchlichen Endreaction, wobei mit einigen Tropfen der Flüssigkeit eine Tüpfelprobe angestellt wird, wurde die Kathode nach Verlauf einiger Stunden aus der Flüssigkeit gehoben, mit wenig Wasser abgespült, getrocknet und gewogen und gleichzeitig durch eine neue Elektrode ersetzt, welche nach einiger Zeit ebenfalls gewogen wurde. Die Elektrolyse wurde nun

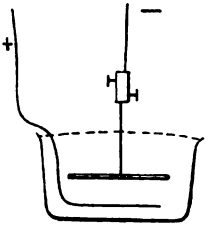


Fig. 2.

Digitized by Google

so lange fortgesetzt, bis die Kathode nicht mehr an Gewicht zunahm. Es wurde hier mithin dasselbe Princip befolgt, wie es sonst ebenfalls in der Gewichtsanalyse üblich ist.

Um die Kathode ohne Verlust an niedergeschlagenem Metall trocknen und wägen zu können, brachte ich dieselbe, nachdem sie mit Wasser und Alkohol abgespült worden war, auf ein Uhrglas von 6 *cm* Durchmesser, auf welchem ein zweites, gleich grosses Uhrglas aufgeschliffen war; dieses Deckglas hatte in der Mitte ein rundes Loch, durch welches der Stiel der Kathode hindurchgehen konnte. Die Elektrode wurde im Luftbad bei abgenommenem Deckglas getrocknet, dann wurde dieses aufgelegt und beide Uhrgläser mit einer Messingspange, die in der Mitte einen Ausschnitt hatte, zusammengehalten, darauf in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten gewogen.

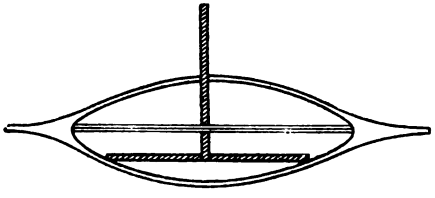


Fig. 3.

Verhalten alkalischer Lösungen von Zink, Eisen, Kobalt und Nickel bei der Elektrolyse und Bestimmung der Metalle.

1. Zink.

Zinksalze geben mit Natronlauge allein schon klare Lösungen, besser aber ist es, ein weinsaures Alkali (Weinstein, Seignettesalz) hinzuzufügen da dieses die Löslichkeit des Zinkoxyds befördert und auch bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien klare Lösungen gibt. Aus solchen alkalischen Lösungen scheidet sich das Zink bei der Elektrolyse leicht und schnell als grauer, gut haftender Überzug auf der Kathode ab, gleichviel ob wenig oder viel überschüssige Natronlauge angewandt wurde. Die Stromdichte[1] N. D. 100 kann 0·3—0·6 Ampère

[1] N. D. 100 = Normale Stromdichte = Stromstärke für 100 cm^2 Elektrodenfläche.

Digitized by Google

betragen. Die Ausfällung ist beendigt, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Schwefelammonium auch nach Verlauf mehrerer Minuten klar bleibt oder man elektrolysirt, bis die Kathode an Gewicht nicht mehr zunimmt. Die Abscheidung erfolgt am besten in der versilberten Kupferschale oder auf der versilberten Kupferscheibe. Von Wichtigkeit ist bei dieser Bestimmung, wie auch bei allen folgenden, dass das weinsaure Salz vollkommen eisenfrei ist, da man sonst zu hohe Resultate erhält. Man prüft eine grössere Menge (etwa 10 *g*) durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Natronlauge und längeres Erwärmen mit Schwefelammonium; die Lösung darf sich nicht grünlich färben oder einen schwarzen Niederschlag geben; oder man löst einen Theil in Salzsäure, oxydirt durch Zusatz von Chlorwasser und prüft mit Rhodankalium.

Zu den Beleganalysen wurden Zinkammoniumsulfat (ber. 16·208% Zn) und Zinkkaliumsulfat (ber. 14·66% Zn) verwendet.

Angewandt		Gefunden	
Zinksalz	Gramm	Zink	
		Gramm	Procent
$Zn(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·3344	0·0542	16·208
»	0·7958	0·1297	16·24
»	0·9040	0·1467	16·228
»	1·6011	0·2608	16·28
$Zn(SO_4K)_2.6H_2O$	1·3260	0·1938	14·615

Das Zink lässt sich auch aus einer mit weinsaurem Alkali und überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Lösung quantitativ abscheiden unter Anwendung derselben Stromstärke, wie bei der Lösung in Natronlauge. Der Niederschlag ist dunkelgrau gefärbt und haftet hinlänglich an der Kathode, aber weniger gut wie bei dem vorher erwähnten Verfahren.

Digitized by Google

Angewandt		Erhalten	
Zinksalz	Gramm	Zink	
		Gramm	Procent
$Zn(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·7740	0·1250	16·15
»	0·7622	0·1220	16·01

2. Eisen.

Aus einer mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzten Lösung scheidet sich das Eisen sowohl auf Platin, als auch auf Silber gut haftend aus. Auf Platin bildet es einen mattgrauen, auf Silber einen glänzenden stahlgrauen Überzug. Smith und Muhr, welche die Abscheidung des Eisens aus ammoniakalischer Tartratlösung empfahlen, geben an, dass das so abgeschiedene Eisen kohlenstoffhaltig ist. Ich habe nun allerdings auch bemerkt, dass das nach meiner Methode gefällte Eisen Kohlenstoff enthält, aber nur dann, wenn die Analyse unnöthig lang, etwa über Nacht, fortgesetzt wird. Lässt man jedoch den Strom nicht länger einwirken als zur Fällung des Eisens erforderlich ist, so ist das Eisen vollkommen kohlenstofffrei. Aber selbst bei lang andauernder Einwirkung des Stromes (etwa über 24 Stunden) ist der Kohlenstoffgehalt des Eisens zu gering, um erhebliche Fehler zu veranlassen. Bei zwei Analysen, von welchen die eine einen zu hohen Eisengehalt ergeben hatte, bestimmte ich den Kohlenstoff in der Weise, dass ich das gefällte Eisen mit einer Lösung von Ammoniumkupferchlorid digerirte, hierauf Salzsäure zusetzte, um das abgeschiedene Kupfer zu lösen und den Kohlenstoff auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sammelte, mit Wasser auswusch und bei 100° trocknete:

1·1019 *g* Eisenvitriol ergaben bei der Elektrolyse 0·2244 *g* = 20·364% Eisen; das Eisen enthielt 0·0005 *g* = 0·222% Kohlenstoff.

3·1165 *g* Eisenammonsulfat gaben 0·4453 *g* = 14·288% Eisen; dieses enthielt 0·0016 *g* = 0·359% Kohlenstoff.

Digitized by Google

Der Kohlenstoffgehalt ist mithin so gering, dass er bei gewöhnlichen Analysen vollkommen unberücksichtigt gelassen werden kann. Wird bei einer Analyse ein zu hoher Gehalt an Eisen gefunden, so rührt dieser nicht vom Kohlenstoffgehalt desselben, sondern von einem Eisengehalt der angewandten Reagentien her.

Die Beleganalysen wurden theils mit reinem Eisenvitriol (ber. 20·14% Fe), theils mit Eisenoxydulammonsulfat (ber. 14·28% Fe) ausgeführt. Das Eisensalz wurde in mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser gelöst, hierauf mit 4—6 *g* Kaliumnatriumtartrat, bei grösseren Eisenmengen mit 10 *g* dieses Salzes versetzt, erwärmt, bis dieses gelöst war, beziehungsweise bis die Krystalle verschwunden waren und die Flüssigkeit mit einem feinkrystallinischen Niederschlag erfüllt war, und dann nach dem Erkalten mit Natronlauge im Überschuss versetzt. Es wurde zu allen Versuchen 30procentige Natronlauge verwendet; ein Überschuss derselben schadet gar nicht. Die mit Tartrat und Alkali versetzte Eisenlösung darf nicht erwärmt werden, weil sich sonst dunkelgrünes basisches Salz abscheidet. Die Stromdichte N. D. 100 kann 0·3—1·0 Ampère betragen; die Dauer einer Analyse beträgt 2—4 Stunden.

Angewandt		Gefunden	
Salz	Gramm	Eisen	
		Gramm	Procent
$FeSO_4.7H_2O$	1·6381	0·3285	20·054
»	1·3233	0·2663	20·12
»	1·5875	0·3177	20·012
$Fe(SO_4.NH_4)_2.6H_2O$	1·0550	0·1507	14·28
»	0·5438	0·0773	14·215
»	2·2972	0·3252	14·15
»	1·2790	0·1822	14·245
»	0·6808	0·0970	14·248

Das abgeschiedene Eisen wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Prüfung, ob die

Digitized by Google

Ausfällung beendigt war, geschah in einer Probe der Flüssigkeit entweder mit Schwefelammonium oder mit Salzsäure und Rhodankalium.

Aus einer mit weinsaurem Alkali und Natriumcarbonat versetzten Eisenlösung fällt das Eisen nur zum geringen Theil aus. Bei einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3—0·4 Ampère erhält man eine violett gefärbte Flüssigkeit, ähnlich wie bei der Fenton'schen Reaction auf Weinsäure; nach mehreren Stunden und durch Einwirkung eines stärkeren Stromes (N. D. 100 = 1·0 Ampère) wird die Lösung braun, dann gelb, enthält aber auch nach 24 Stunden noch viel Eisen.

3. Kobalt.

Leitet man den elektrischen Strom durch eine mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzte Kobaltlösung, so scheidet sich, wie schon Wernicke[1] beobachtet hat, das Kobalt an der Anode als Hydroxyd aus. Ein Theil des Kobalts scheidet sich jedoch als Metall an der Kathode ab. Um eine quantitative Abscheidung des Kobalts als Metall zu erzielen, muss man ausser weinsaurem Alkali eine so concentrirte Natronlauge anwenden, dass man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält; ausserdem muss man durch Zusatz von 1—2 *g* Jodkalium die Bildung von Hydroxyd verhindern. Der an der Anode frei werdende Sauerstoff wirkt nun statt auf das Kobaltoxydul, auf das Jodkalium unter Bildung von Kaliumjodat. Die Stromdichte N. D. 100 betrage 0·3—0·6 Ampère. Trotzdem meine Analysen hinlängliche Übereinstimmung zeigen, theile ich diese Methode noch unter Reserve mit, da ich nach beendigter Elektrolyse die Anode stets von einer ganz dünnen Schicht eines gelbgrünen schleimigen Niederschlages bedeckt fand, welcher Spuren von Kobalt enthielt. Das abgeschiedene Metall besitzt eine bläuliche Farbe, ist glänzend und haftet sehr gut auf Platin und Silber. Zu den Beleganalysen dienten Purpureokobaltchlorid (ber. 23·46% Co) und aus letzterem dargestelltes Kobaltsulfat (ber. 20·92% Co).

---

[1] Pogg. Ann., 141, S. 120.

Digitized by Google

Angewandt		Erhalten	
Salz	Gramm	Kobalt	
		Gramm	Procent
$CoSO_4.7H_2O$	0·4782	0·1009	21·099
$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$	0·4575	0·1060	23·17
»	0·2855	0·0667	23·36
»	0·2240	0·0525	23·43

Auch aus einer mit Glycerinnatronlauge versetzten Lösung scheidet sich das Kobalt, wenn man Jodkalium zugesetzt hat, vollständig als Metall an der Kathode ab. Der Niederschlag ist schwarz, pulverig und haftet nicht besonders gut, so dass er durch Reiben mit dem Finger zum Theil entfernt werden kann; ausserdem fallen die Resultate etwas zu hoch aus.

4. Nickel.

Dieses Metall zeigt die Eigenthümlichkeit, dass es aus einer mit Natronlauge und weinsaurem Alkali versetzten Lösung durch mässige Stromstärken (N. D. 100 = höchstens 1·0 Ampère) nicht als Metall gefällt wird. Eine geringe Menge desselben scheidet sich an der Anode als schwarzes Oxyd ab, doch lässt sich die Bildung des letzteren durch Jodkaliumzusatz verhindern, auch löst es sich nach Stromunterbrechung leicht wieder auf. Dieses Verhalten der Nickelsalze gestattet, wie ich weiter unten zeigen werde, Zink, Eisen und Kobalt direct neben Nickel zu bestimmen.

Unterwirft man eine Nickellösung, die mit Cyankalium bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages, dann mit Natronlauge versetzt wurde, der Elektrolyse, so färbt sich die Flüssigkeit allmälig roth und enthält vermuthlich ein Oxydsalz des Nickels; erst nach mehreren Stunden entfärbt sich die Flüssigkeit, indem sich alles Nickel als schwarzes Hydroxyd an der Anode abscheidet. Dasselbe haftet aber nicht fest genug, so dass sich diese Fällung zu einer quantitativen Bestimmung nicht eignet.

Digitized by Google

Werden Nickellösungen mit Weinsäure oder Citronensäure, dann mit Natriumcarbonat im Überschuss versetzt, so scheidet sich alles Nickel bei einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3 bis 0·4 Ampère als Metall ab; dasselbe enthält jedoch geringe Mengen von Kohlenstoff, welcher nach Auflösung des Metalls in verdünnter Salpetersäure als dünner brauner Anflug auf der Platinschale hinterbleibt.

Trennung des Nickels von Zink, Eisen und Kobalt.

Das verschiedene Verhalten obiger Metalle bei der Elektrolyse ihrer alkalischen Lösungen lässt eine Trennung derselben zu. Nach Abscheidung von Zink, Eisen und Kobalt hinterbleibt das Nickel in alkalischer Lösung; hatte man den Strom lange andauern lassen, so scheidet sich das Nickel theilweise oder ganz als hellgrünes basisches Salz ab und kann leicht vom abgeschiedenen Metall abgespült werden. Ich habe bei den folgenden Beleganalysen auf die gleichzeitige Bestimmung des Nickels verzichtet, da es in der Praxis einfacher ist dasselbe gemeinschaftlich mit einem der oben genannten Metalle zu fällen, hierauf die Trennung vorzunehmen und das Nickel aus der Differenz zu bestimmen. Wollte man das Nickel aus der alkalischen Flüssigkeit fällen, so wäre es das Beste, dieselbe mit Schwefelsäure anzusäuern, hierauf mit überschüssigem Ammoniak zu versetzen und dann das Metall in üblicher Weise zu bestimmen.

Bei der Trennung des Nickels von Zink und Kobalt gibt es keine brauchbare Reaction, das Ende der Fällung zu erkennen, man fällt dann am Besten bis zur Gewichtsconstanz der Elektrode. Bei der Trennung von Nickel und Eisen prüft man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe der Lösung mit Rhodankalium.

Bestimmung des Zinks neben Nickel. Die Lösung der beiden Metalle wird mit 4—6 *g* Seignettsalz, dann mit concentrirter Natronlauge versetzt und mit einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·3—0·6 Ampère der Elektrolyse unterworfen. In 2—4 Stunden ist die Abscheidung des Zinks beendigt. Die alkalische Flüssigkeit wird abgegossen, das Zink mit Wasser und Alkohol abgespült und im Luftbad bei 100° getrocknet. Zu den

Digitized by Google

Analysen dienten Zinkkaliumsulfat (berechnet 14·66% Zn) und Nickelkaliumsulfat (berechnet 13·43% Ni).

Angewandt				Erhalten	
Zinksalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Zink	
				Gramm	Procent
$Zn(SO_4K)_2.6H_2O$	0·6597	$Ni(SO_4K)_2.6H_2O$	0·3970	0·0965	14·63
»	0·6587	»	0·6503	0·0948	14·39
»	0·5110	»	0·6243	0·0746	14·599
»	0·1576	»	1·8230	0·0228	14·467
»	0·3293	»	1·6444	0·0475	14·42
»	0·6005	»	0·3922	0 0880	14·65

Bestimmung des Eisens neben Nickel. Die Abscheidung des Eisens wird in derselben Weise vorgenommen wie die Trennung des Zinks vom Nickel oder die Bestimmung des Eisens allein aus alkalischer Tartratlösung (siehe oben).

Angewandt				Gefunden	
Eisensalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Eisen	
				Gramm	Procent
$FeSO_4.7H_2O$	0·9306	$NiSO_4.7H_2O$	0·2857	0·1885	20·25
»	0·9088	»	0·2396	0·1839	20·23
»	0·8413	»	0·2250	0·1701	20·22
»	0·6550	»	0·3133	0·1328	20·27
»	0·4840	»	0·4433	0·0970	20·04
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·9492	$Ni(SO_4K)_2.6aq.$	0·7373	0·1335	14·06

Bestimmung von Kobalt neben Nickel. Auch diese Methode führe ich noch mit einer gewissen Reserve an, und zwar aus demselben Grunde, den ich oben bei der Bestimmung des Kobalts angab. Die Abscheidung des letzteren wird genau so vorgenommen, wie ich es für die Bestimmung desselben angegeben habe. Zu den Beleganalysen dienten Purpureokobalt-

Digitized by Google

chlorid und aus diesem auf elektrolytischem Wege dargestelltes Metall. Dasselbe wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure abgedampft, dann die gewogene Menge von Nickelsalz zugesetzt; nach Hinzugabe von Wasser bis zur klaren Lösung wurde diese mit Seignettesalz, Jodkalium und concentrirter Natronlauge versetzt.

Angewandt				Erhalten	
Kobaltsalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Kobalt	
				Gramm	Procent
Metall	0·0535	$Ni(SO_4K)_2+6H_2O$	0·6196	0·0533	99·626
»	0·1095	$NiSO_4$	0·24945	0·1095	100·00
$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$	0·2382	$Ni(SO_4K_2)+6H_2O$	0·3980	0·0555	23·299

Wenn ich diese Methode vorläufig noch nicht allgemein zur quantitativen Bestimmung von Kobalt neben Nickel empfehlen möchte, so eignet sie sich doch sehr gut zur Auffindung und Bestimmung geringer Mengen von Kobalt neben viel Nickel.

Trennung des Zinks vom Eisen.

Zur Trennung des Zinks vom Eisen habe ich zwei Verfahren aufgefunden; das erste beruht darauf, dass aus einer mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzten und in einer Platinschale befindlichen Lösung beider Metalle durch den elektrischen Strom nur Eisen mit Spuren von Zink auf dem Platin niedergeschlagen wird, während das Zink selbst bei lang andauender Einwirkung des Stromes in Lösung bleibt und aus der vom Eisen abgegossenen Flüssigkeit in einer versilberten Kupferschale elektrolytisch gefällt werden kann. Um jedoch eine vollkommene Trennung zu erreichen, muss man das gefällte Eisen in Lösung bringen und in gleicher Weise ein zweitesmal fällen. In der Regel ist das Eisen nach zweimaliger Fällung rein. Die vereinigten, das Zink enthaltenden Lösungen bringt man nach und nach in die versilberte Kupferschale, giesst die vom Zink befreite Lösung weg und füllt die Schale mit dem Rest der Zinklösung bis alles Metall gefällt ist; diese

Digitized by Google

Fällung geht rasch vor sich. Ist die Menge des Zinks im Verhältniss zum Eisen eine sehr grosse, so muss das Eisen dreimal gefällt werden. Die Stromdichte N. D. 100 betrage 0·3—0·8 Ampère.

Angewandt				Erhalten			
				Eisen		Zink	
Eisensalz	Gramm	Zinksalz	Gramm	Gramm	Procent	Gramm	Procent
$FeSO_4.7H_2O$	0·6716	$Zn(SO_4K)_2.6H_2O$	1·2065	0·1356	20·19	0·1751	14·513
»	0·7048	»	0·9150	0·1410	20·01	0·1333	14·52
»	1·8842	»	0·6680	0·3792	20·12	0·0978	14·64
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·5010	»	1·4123	0·0710	14·17	0·2042	14·46

Die erste Fällung ergab im:

1. Versuch 0·1566 *g* Eisen + Zink.
2. » 0·1517 » » »
3. » 0·3893 » » »
4. » 0·1050 » » »

Im 4. Versuch wurde das Eisen dreimal gefällt und wurden bei der zweiten Fällung 0·0750 *g* Eisen + Zink erhalten.

Die zweite Methode beruht auf der Fällung des Zinks aus einer mit Cyankalium und Natronlauge versetzten Lösung. Man fügt zu der Lösung der Metalle Cyankalium hinzu, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich gelöst hat und versetzt dann mit Natronlauge. Die Lösung enthält nun Ferrocyankalium, welches in Gegenwart von freiem Alkali durch den Strom nicht zersetzt wird. Ein zu grosser Überschuss an Cyankalium ist zu vermeiden, da dieser die Fällung des Zinks beeinträchtigt. Die Stromdichte N. D. 100 kann 0·3 bis 0·6 Ampère betragen. Die Elektrolyse wird in der versilberten Kupferschale vorgenommen oder man scheidet das Zink auf die versilberte Kupferscheibe ab, und zwar im letzteren Falle bis zur Gewichtsconstanz der Elektrode, im ersteren Falle bis eine Probe der Lösung sich beim Erwärmen mit Schwefelammonium nicht mehr trübt.

Digitized by Google

Angewandt				Erhalten	
Eisensalz	Gramm	Zinksalz	Gramm	Zink	
				Gramm	Procent
$FeSO_4.7H_2O$	1·0565	$Zn(SO_4K)_2.6H_2O$	0·7665	0·1122	14·63
»	0·6705	»	0·3470	0·0510	14·69
»	0·4642	»	2·2253	0·3273	14·708
»	0·6774	»	0·9961	0·1460	14·65
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·7615	»	0·6422	0·0933	14·528

Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer neben Eisen.

Wie ich oben erwähnte, wird Eisenhydroxyd durch einen mässig starken Strom nicht zersetzt. Man kann dieses Verhalten anwenden, um Kobalt, Nickel und Kupfer aus ammoniakalischer Lösung neben viel Eisen elektrolytisch zu bestimmen, indem man die Lösung der Metallsalze in der Platinschale mit Ammoniak im Überschuss versetzt und der Elektrolyse unterwirft, ohne vom gefällten Eisenniederschlag abzufiltriren, wodurch eine bedeutende Zeitersparniss erzielt wird.

Bestimmung von Kobalt und Nickel. Die Lösung, welche Eisen und eines der beiden Metalle oder auch beide enthält, muss das Eisen als Oxydsalz enthalten. Man oxydirt am Besten mit Bromwasser. Mit Salpetersäure kann man wohl auch das Eisenoxydulsalz oxydiren, aber bei Anwesenheit von Salpetersäure wird die Fällung von Kobalt und Nickel aus ammoniakalischer Lösung bedeutend verzögert, auch muss man dann eine grössere Stromdichte (N. D. 100 = 1·0 Ampère) anwenden. Nach der Oxydation mit Bromwasser setzt man 3—6 *g* Ammoniumsulfat zur Lösung und fällt das Eisen mit Ammoniak in mässigem Überschuss. Hierauf scheidet man Kobalt und Nickel mit einer Stromdichte N. D. 100 = 0·4 bis 0·8 Ampère ab. Die Fällung ist in 2—3 Stunden beendigt; man prüft eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelammonium, welches keine Braunfärbung mehr hervorrufen darf; in der Flüssigkeit suspendirte Flocken von Eisenhydroxyd stören die Prüfung nicht. Die abgeschiedenen Metalle enthalten in der

Digitized by Google

Regel Spuren von Eisen, so dass es für eine genaue Bestimmung nothwendig ist, das abgeschiedene Metall ein zweites Mal zu fällen. Zu diesem Zwecke löst man es in verdünnter Schwefelsäure, befördert die Lösung durch Zusatz von Bromwasser, setzt wieder Ammoniumsulfat und Ammoniak hinzu und fällt ein zweites Mal. Auf diese Weise werden sowohl Kobalt, als auch Nickel vollkommen eisenfrei erhalten.

Angewandt				Erhalten	
				Kobalt	
Eisensalz	Gramm	Kobaltsalz	Gramm	Gramm	Procent
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·5238	$Co(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·6722	0·0997	14·83
»	1·2243	$Co(SO_4K)_2.6H_2O$	0·8725	0·1158	13·27
»	2·8203	»	0·5267	0·0705	13 38

Angewandt				Erhalten	
				Nickel	
Eisensalz	Gramm	Nickelsalz	Gramm	Gramm	Procent
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·4920	$Ni(SO_4K)_2.6H_2O$	0·6748	0·0888	13·16
»	0·7060	»	0·7418	0·0987	13·305
»	0·8962	»	0·5251	0·0705	13·42
»	1·1120	»	0·5096	0·0683	13·40
»	1·2200	»	0·5188	0·0691	13·32
»	2·6617	»	0·7150	0·0952	13·31
»	1·1240	»	0·6302	0·0842	13·36
$FeSO_4.7H_2O$	1·1575	»	0·9740	0·1310	13·45

Die vom Kobalt und Nickel abgegossene und vom Eisenhydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelammonium vorübergehend schön violettroth, worauf Schwefelabscheidung erfolgt. Welcher Körper diese Reaction verursacht, habe ich bis jetzt nicht ermittelt.

Bestimmung des Kupfers neben viel Eisen. Zur Bestimmung des Kupfers neben viel Eisen wird letzteres mit

Digitized by Google

Salpetersäure zu Oxydsalz oxydirt. Oxydation mit Brom oder Chlor verursacht leicht schwammige Abscheidung des Kupfers bei der Elektrolyse. Man versetzt die Lösung mit Ammoniumsulfat, dann mit Ammoniak im Überschuss und fällt das Kupfer mit einer Stromdichte von N. D. 100 = 0·1—0·6 Ampère aus. Gegen Ende der Fällung muss der Strom verstärkt werden, sonst erhält man zu niedrige Resultate. Das abgeschiedene Kupfer ist eisenfrei und lässt sich durch Abspülen mit Wasser leicht vom Eisenhydroxyd befreien; der Niederschlag haftet übrigens so fest, dass man das aufliegende Eisenhydroxyd auch durch Abwischen mit dem Finger entfernen kann.

Zu den Beleganalysen dienten Eisenvitriol, Eisenoxydulammonsulfat und reiner Kupfervitriol (ber. 25·39 % Kupfer).

Angewandt				Erhalten	
Eisensalz	Gramm	Kupfersalz	Gramm	Kupfer	
				Gramm	Procent
$Fe(SO_4NH_4)_2.6H_2O$	0·4578	$CuSO_4$ 5 HO	0·7605	0 1923	25·286
$FeSO_4.7H_2O$	0·3878	»	0·3772	0·0957	25·37
»	1·8367	»	0·2550	0 0645	25·29
»	2·4475	»	0·5372	0·1360	25·316
»	3·1770	»	0·1630	0·0415	25·46
»	3·1388	»	0·2159	0·0547	25·336

Digitized by Google

Über Isochinin und Nichin

von

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Vor einiger Zeit haben wir eine Abhandlung über die Darstellung von Hydrojodchinin und Isochinin veröffentlicht,[1] in welcher gezeigt wurde, dass die erstere Verbindung mit alkoholischem Ätzkali gekocht, 1 Molekül Jodwasserstoff an letzteres wieder abgibt und dass hiebei eine Base entsteht, die wir, weil sie isomer mit dem Chinin, Isochinin[2] nannten.

1892 hat Skraup in einer vorläufigen Mittheilung behauptet,[3] dass »aller Wahrscheinlichkeit nach Lippmann und Fleissner eine einheitliche Verbindung überhaupt nicht in der Hand gehabt haben und besonders zur Darstellung der Salze ihres Isochinins Fractionen verwendet, die erhebliche Quantitäten der Base enthielten, die ich Nichin nenne«.

Skraup meinte, dass unser Isochinin ein Gemenge von drei Basen, Chinin, Pseudochinin und Nichin, später von den beiden letzteren, ohne einen Beweis für diese Behauptung zu bringen, wenn man den Schmelzpunkt des Pseudochinins, 191°, nicht als solchen ansehen will. Unter Nichin versteht

[1] Monatshefte für Chemie 1891.

[2] Wir haben uns überzeugt, dass wenn man nach Hesse's Angaben (Lieb. Ann. 243) Chinin mit Schwefelsäure behandelt, hauptsächlich sich Chininsulfonsäure bildet und nur kleine Mengen einer Substanz entstehen, die H. Isochinin genannt, aber bisher nicht beschrieben hat.

[3] Ber. 1892, 2909.

Digitized by Google

Skraup $C_{19}H_{24}N_2O_2$, welche Substanz aus Hydrojodchinin mittelst Silbersalzen entstanden ist. Diese Mittheilung war für uns bestimmend, unsere früheren Versuche wieder aufzunehmen, um einerseits festzustellen, ob das von uns beschriebene Isochinin ein Gemenge mehrerer Basen wäre. Die anfangs angewendete Methode bestand darin, dass das Alkaloid wiederholt aus trockenem Äther umkrystallisirt wurde. Jetzt sind wir durch die Schwerlöslichkeit eines Salzes zu einer Base gelangt, die sich identisch mit der aus Äther gereinigten erwies, so dass wir keine Veranlassung finden, das Isochinin als ein Gemenge von Pseudochinin und Isochinin zu betrachten.

Es muss daran erinnert werden, dass das getrocknete Isochinin im wasserfreien Äther sehr schwer löslich ist, so dass der Niederschlag nur in sehr grossen Mengen dieses Mittels gelöst werden kann, und dass beim theilweisen Abdestilliren desselben der grösste Theil der Base krystallinisch herausfällt, so dass man bei verschiedenen Darstellungen ein identisches Product erhält. Ferner fanden wir, dass das neutrale Isochininchlorhydrat sich zur Reinigung gut eignet. Es ist in wenig Wasser schwer löslich, während das Bichlorhydrat gelöst bleibt.[1] Dasselbe wurde aus Wasser 5—6mal umkrystallisirt, die jeweiligen Mutterlaugen vereinigt und der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhält so ein Chlorhydrat, welches mit Ammon zersetzt, ausgeäthert eine bei 185° C. schmelzende Base liefert. Der von mir ursprünglich angegebene Schmelzpunkt war 186° C., der irrthümlich später auf 182° C. corrigirt wurde.

Auch die anderen Eigenschaften der so dargestellten Base stimmen mit den von uns angegebenen vollständig überein, so dass wir an der Einheitlichkeit dieses Körpers zu zweifeln keinen Grund haben, da wir eine Base vom Schmelzpunkt des Pseudochinins 190—191° nicht auffinden konnten.

[1] Irrthümlicherweise wurde an Stelle des salzsauren Salzes das saure Chlorhydrat als ein schwerer lösliches Salz beschrieben, während es leicht löslich ist, was wohl Skraup veranlasst haben mag, an eine Beimengung von Nichin zu glauben. Das letztere war aber vorher durch Waschen mit viel trockenem Äther bereits entfernt worden. Auch das Jodhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt, wenn das Chlorhydrat mit Jodkaliumlösung versetzt wird.

Digitized by Google

Nichin.

Skraup hat diese Base beim Erhitzen von Hydrojodchinindijodhydrat mit alkoholischem Ätzkali, wie durch Behandlung mit Silbersalzen erhalten. In seiner vorläufigen Mittheilung finden die Eigenschaften des Nichins nur dürftige Erwähnung. Wir erhielten diese Base nach beiden Bereitungsarten, von denen die erstere nur kleine Mengen liefert. Als wir obige Jodverbindung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge zersetzten, ansäuerten, einengten, mit Ammon fällten, ausätherten, und die ätherische Lösung sich einige Zeit selbst überliessen, erhielten wir lange, verfilzte, asbestartige Nadeln, die sich aus Äther ausschieden, in welchem Mittel sie schwer löslich sind. Dieselben stellen ein Hydrat des Nichins dar, dessen Bildung für dieses Alkaloid sehr charakteristisch ist, so dass, wie wir uns wiederholt überzeugten, selbst kleine Mengen Nichin durch Bildung dieses Hydrats erkannt werden. Bessere Ausbeute lieferte die Zersetzung mit Silbersalzen. Da das Hydrojodchinindijodhydrat 2 Moleküle Jodwasserstoff leicht an wässrige Alkalien abgibt und nur 1 Molekül Jodwasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist, um dessen Abspaltung es sich gerade handelt, so verwandten wir an Stelle obiger Jodverbindung das Hydrojodchinin, aber nicht im reinsten krystallinischen Zustande, wie man dasselbe aus Äther erhalten kann, sondern die mit Ammon gefällte Base, deren Jodgehalt durch Titriren nach Volhard vor jedem Versuche genau ermittelt wurde. Hieraus wurde die zur Ausfällung des Jods benöthigte Silbermenge berechnet, wir verwendeten stets aber einen kleinen Überschuss von salpetersaurem Silber. Das Hydrojodchinin wurde gerade in soviel Weingeist gelöst, dass durch Zusatz der Silberlösung die langsame Ausscheidung der Base erfolgte. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene Jodsilber wurde mit heissem Wasser gewaschen. Erwärmt man den Kolbeninhalt, was nicht nöthig, so wird metallisches Silber ausgeschieden.

Aus dem Filtrate fällt man, nachdem die Lösung mit Salzsäure entsilbert worden, mit Ammon die Base, die sich anfangs weich ausscheidet, um erst nach einiger Zeit fest zu werden. Schüttelt man nun mit Äther, so erhält man die oben

Digitized by Google

erwähnten Nadeln, welche sich im alkoholhältigen Äther lösen. Schüttelt man diesen mit Wasser, hebt ersteren ab, so erstarrt das Ganze zu einem Brei.[1] Fügt man zu dem Magma Chlorcalcium, oder besser Ätzkali schüttelt, so löst sich dieses in Äther klar auf. Gibt man zu dieser Lösung Wasser, so erstarrt Alles zu einem Haufwerk von Nadeln.

Wie wir uns überzeugten, stellen die asbestartigen Nadeln ein Hydrat des Nichins dar, welches, im Vacuum längere Zeit getrocknet, nur einen Theil des Wassers verliert.

I. 0·1661 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4283 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

II. 0·1686 *g* lieferten 0·432 *g* Kohlensäure und 0·1154 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $3C_{19}H_{24}N_2O_2+2H_2O$
	I.	II.	
C.....	70·32	69·88	70·37
H.....	7·60	7·60	7·81

Wird dem Hydrat bei Gegenwart von Äther mit Kalihydrat oder Chlorcalcium Wasser entzogen, so gelangt man zur wasserfreien Base, feine schneeweisse Nädelchen, die, zu grösseren Aggregaten vereinigt, in Weingeist, Chloroform, Benzol leicht löslich sind und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Wird die Benzollösung mit Wasser versetzt, so erhält man wieder die Ausscheidung des Hydrats in Nadeln. Dieselben schmelzen, wenn sie wasserfrei sind, bei 130—132° C.,[2] nachdem sie vorher etwas zusammengesintert sind. Das Hydrat hingegen schmilzt bereits bei sehr niedriger Temperatur, bei ungefähr 70° C.

In saurer Lösung fluoresciren die Krystalle, mit Chlorwasser und Ammon zeigen sie die Chininreaction. Analysen verschieden dargestellten und gereinigten Materials führten zu der von Skraup aufgestellten Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$.

---

[1] Chinin zeigt nicht diese Reaction, ebensowenig Isochinin.

[2] Producte verschiedener Darstellungen zeigten denselben Schmelzpunkt.

Digitized by Google

I. 0·1697 *g* der im Vacuum bei 100° C. getrockneten Substanz gaben verbrannt 0·4542 *g* Kohlensäure und 0·122 *g* Wasser.

II. 0·1505 *g* der im Vacuum bei Zimmertemperatur getrockneten Base gaben 0·403 *g* Kohlensäure und 0·1075 *g* Wasser.

III. 0·1504 *g* lieferten 0·4025 *g* Kohlensäure und 0·106 *g* Wasser.

IV. 0·1474 *g* der aus Wasser umkrystallisirten und bei 120° C. im Wasserstoffstrom getrockneten Substanz, die zu einer glasartigen grauen Masse geschmolzen, lieferten 0·3938 *g* Kohlensäure und 0·1068 *g* Wasser.

V. 0·1464 *g* neuer Darstellung, aus dem sauren Oxalat isolirt, welches wiederholt umkrystallisirt, mit NH_3 gefällt, aus vollständig Alkohol und wasserfreiem Äther krystallisirt wurde, lieferten 0·3922 *g* Kohlensäure und 0·1037 *g* Wasser.

	Gefunden					Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2$
	I	II	III	IV	V	
C.....	72·99	73·02	72·98	72·86	73·06	73·07
H	7·98	7·93	7·83	8·0	7·87	7·69

Bichlorhydrat. Kleine, körnige Krystalle, in kaltem, namentlich salzsäurehältigem Wasser schwer löslich.

0·264 *g* erforderten nach Volhard 13·5 cm^3 $^1/_{10}$-Normal-Silbersolution.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2O_2 2HCl$
Cl.....	18·25	18·44

Das saure Sulfat krystallisirt in langen Nadeln und ist, wie das saure Oxalat in H_2O schwer, in Weingeist noch schwieriger löslich.

Da diese Salze von Skraup bereits analysirt worden und derselbe sich die Ausführung dieser Arbeit vorbehalten, so sind wir von der Fortführung dieser Versuche abgestanden.

Digitized by Google

Was nun den chemischen Vorgang bei der Bildung von Nichin betrifft, so können wir uns mit der von Skraup aufgestellten Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O = CH_2O + C_{19}H_{24}N_2O_2$$

nicht befreunden, da wir weder Formaldehyd, noch Ameisensäure beim sorgfältigen Arbeiten mit grösseren Mengen circa 50 *g* Hydrojodchinin im Destillate nachweisen konnten.[1] Merkwürdigerweise fällt das Nichin, das in alkoholischer Lösung stark alkalisch reagirt, in der Wärme bei Gegenwart von Weingeist Silberlösung, indem sich Silberoxyd ausscheidet, so dass eine etwaige Reduction auf Kosten der Substanz selbst stattfinden könnte, ohne die Bildung von Formaldehyd als nothwendig anzunehmen. Es wird jedenfalls die Aufgabe von Skraup sein, die Formel des Nichins mit den experimentellen Thatsachen, auf welchen die Reaction beruht, in Einklang zu bringen.

[1] Da diese Reaction auch in der Kälte vor sich geht, so ist vorderhand eine Condensation des Formaldehyds nicht anzunehmen.

Digitized by Google

Über die Darstellung der Methyl-3-Pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes

von

Victor Kulisch.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel und 1 Textfigur.)

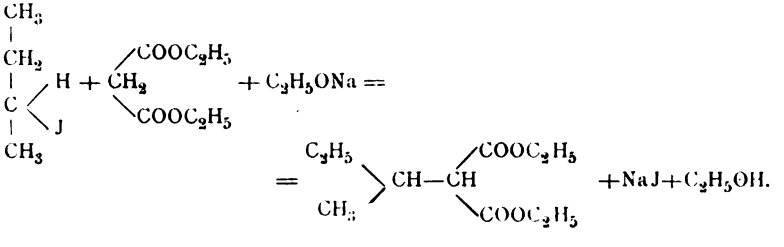
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der verschiedenen capronsauren Salze, schien es interessant, auch die Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze der achten isomeren Säure kennen zu lernen, und hiezu von Herrn Prof. Lieben angeregt, habe ich es unternommen, diese Säure auf dem Wege der Malonsäureestersynthese darzustellen.

Einiges bezüglich ihrer Darstellung liegt bereits in einer Arbeit von P. van Romburgh vor, die im »Recueil des travaux chimiques des Pays Bas«, Bd. 6, 153, veröffentlicht wurde.

Als Ausgangsmaterial diente mir secundäres Butyljodid und Malonsäureester, die ich bei Gegenwart von Natriumäthylat auf einander einwirken liess.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Van Romburgh liess das Jodid auf den bereits früher dargestellten Natriummalonsäureester einwirken und förderte hiebei die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Dieses Verfahren, welches ich wiederholte, lieferte mir jedoch eine so geringe Ausbeute, dass ich mich veranlasst sah, verschiedene Versuche anzustellen, und zwar indem ich einerseits auf das zum Sieden erhitzte Gemenge von Jodid und Ester die Natriumäthylatlösung concentrirt und in verdünntem Zustande einwirken liess, anderseits das Jodid und die Äthylatlösung sowohl in der Wärme wie in der Kälte auf den Ester gleichzeitig zutropfen liess, wobei aber die Ausbeute auch nicht zufriedenstellend war. Die von van Romburgh bemerkte reichliche Butylengasentwicklung bildet eben bei den hier angeführten Versuchen die Hauptreaction, was übrigens mit der Neigung der secundären Verbindungen zur Alkylenbildung vollkommen in Einklang steht.

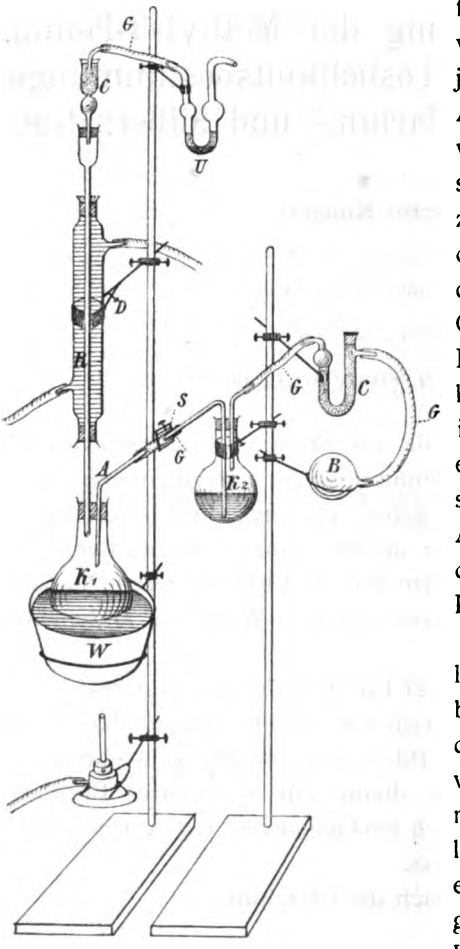


Fig. 1.

Die günstigste Ausbeute, die gegen 33% beträgt, erhielt ich nun auf folgende Weise, wobei ich den durch die beigegebene Zeichnung ersichtlichen Apparat benützte (Fig. 1).

Digitized by Google

In dem Kolben K_1, der mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes einerseits mit dem Rückflusskühler R, anderseits durch ein Glasrohr und den Gummischlauch G mit dem kleineren, nach Art einer Spritzflasche adjustirten Kolben K_2 in Verbindung stand, befanden sich die der Formel entsprechenden Mengen des Malonsäureesters und secundären Butyljodids; letztere in geringem Überschusse. Der Kolben K_2 enthielt eine mässig concentrirte Natriumäthylatlösung (1:20). Durch einen Druck auf den Gummiballon B liess ich die Äthylatlösung in den Kolben K_1 einfliessen, wobei sie in Folge der höheren Stellung des Kolbens K_2 wie mittelst eines Hebers selbstthätig wirken konnte. Um nun das Zutropfen der Äthylatlösung reguliren zu können, habe ich an dem Gummischlauche zwischen den Kolben K_1 und K_2 eine Klemmschraube S angebracht und diese so eingestellt, dass immer nach etwa fünf Secunden ein Tropfen einfliessen konnte, während der Kolben K_1 fleissig umgeschwenkt wurde. Zur Abhaltung von Feuchtigkeit der Luft waren sowohl der Rückflusskühler, als der Kolben K_2 mit einem Chlorcalciumrohre C abgeschlossen.

Nachdem nun die gesammte Alkoholmenge eingetragen war, blieb die Flüssigkeit anfangs vollkommen klar und trübte sich erst allmälig durch pulverig ausgeschiedenes Jodnatrium, während bei den früheren Versuchen sich bereits anfangs ein gelatinöser Niederschlag ausschied, der der weiteren Einwirkung hinderlich war. Hierauf schloss ich den Gummischlauch G mit der Klemmschraube ab, entfernte ihn von dem Kolben K_2 und erhitzte den Kolben K_1 am Rückflusskühler durch mehrere Stunden im Wasserbade, wobei eine nur mehr schwache Gasentwickelung zu bemerken war, was sich in dem mit wässerigem Brom gefüllten U-Rohr U constatiren liess.

Nach etwa sechsstündigem Erhitzen war die Reaction beendet, worauf ich den Kolben abnahm und den überschüssig zugesetzten, wie rückgebildeten Alkohol aus dem Salzbade durch Destillation entfernte. Die rückständige Masse wurde hierauf mit soviel Wasser versetzt, als gerade zur Lösung des Jodnatriums nöthig war, und der auf der wässerigen Lösung als ölige Schichte schimmernde Ester mittelst eines Scheidetrichters getrennt und dann einer fractionirten Destillation

Digitized by Google

unterworfen, wobei die Hauptmenge zwischen 222 und 228° überging. Dieses Product nochmals fractionirt gab als Hauptmenge eine Flüssigkeit, die nun constant zwischen 224 und 225° überging.

Die mit diesem Product ausgeführte Verbrennungsanalyse gab folgendes Resultat:

0·275 *g* gaben 0·6143 *g* CO_2 und 0·234 *g* H_2O. Daher:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C.....	60·91%	61·1 %
H.....	9·45	9·26

Der auf diese Weise erhaltene Secundärbutylmalonsäureester wurde nun mit einer concentrirten wässerigen Kalilösung verseift und die nach Vertreibung des Alkohols erhaltene Kalisalzlösung mit Salzsäure neutralisirt und mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung versetzt. Das gebildete Calciumsalz wurde auf ein Filter gebracht, durch Absaugen von der Chlorkaliumlösung befreit, hierauf nach vollkommenem Auswaschen in verdünnter Salzsäure wieder gelöst und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die Säure als weisse amorphe Masse, die ich aus heissem Chloroform umkrystallisirte.

Chloroform bietet übrigens ein auch für eine mit Spuren von Malonsäure verunreinigte Säure vorzügliches Trennungsmittel, da die Malonsäure in Chloroform unlöslich ist.

Die so erhaltene Secundärbutylmalonsäure bildete mittelgrosse, tafelförmige Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 76° besassen.

Diese Krystalle, zwischen Filtrirpapier gepresst und getrocknet, gaben bei der Verbrennungsanalyse folgendes Resultat:

0·215 *g* gaben 0·4125 *g* CO_2 und 0·148 *g* H_2O. Daher:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$
C.....	52·32	52·5%
H.....	7·63	7·5%

Digitized by Google

Um nun zur Methyl-3-Pentansäure zu gelangen, erhitzte ich obige Säure am Rückflusskühler im Ölbade solange, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand und unterwarf sie dann der Destillation. Nochmals destillirt, ging sie constant zwischen 196° und 198° über.

Die hiemit ausgeführte Verbrennungsanalyse ergab folgende Resultate:

0·233 *g* gaben 0·528 *g* CO_2 und 0·217 *g* H_2O.

Daher:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$
C	61·8	62·07%
H	10·38	10·34

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach dem im hiesigen Laboratorium eingeführten, von Raupenstrauch beschriebenen Verfahren[1] ausgeführt und hiebei der von Deszáthy[2] angegebene Filtrirapparat benützt.

I. Calciumsalz.

Das capronsaure Calcium stellte ich dar, indem ich die Säure, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist, mit Wasser und sorgfältig aus Calciumoxalat bereitetem Calciumcarbonat einige Tage digeriren liess und schliesslich bis zur neutralen Reaction am Rückflusskühler erwärmte. Die Lösung des capronsauren Calciums wurde sodann vom Überschusse des Carbonats abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Wegen des in Lösung gegangenen doppeltkohlensauren Calciums wurde das Salz zweimal aus ausgekochtem, destillirtem Wasser umkrystallisirt.

Die so erhaltenen Krystalle bilden zu Gruppen vereinigte prismatische Nadeln.

[1] Monatshefte für Chemie, 1885, S. 563.

[2] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 245.

Digitized by Google

0·253 *g* des Salzes, zwischen doppeltem Filtrirpapier gepresst, verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0·0423 *g* H_2O.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca+3H_2O$
H_2O.....	16·72%	16·6%

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das Calciumsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Molecülen Wasser krystallisirt.

Eine zweite Krystallwasserbestimmung wurde an einem bei 80° mit Wasser geschüttelten Salz vorgenommen.

Das Salz wurde durch rasche Filtration und Abpressen von der anhaftenden Lösung befreit und gewogen.

0·363 *g* des Salzes verloren nach dem Trocknen im Toluolbade 0·061 *g* H_2O.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca+3H_2O$
H_2O.....	16·8%	16·6%

Daraus lässt sich ersehen, dass auch das bei hoher Temperatur geschüttelte Salz 3 Molecüle Wasser enthält.

Die Calciumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·254 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·0375 *g* CaO.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$
Ca.....	14·76%	14·81%

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes geschah in folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in ein Becherglas gespült und mit einer Lösung von oxalsaurem Ammonium gefällt. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und hierauf in einem Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Calciumoxyd wurde auf Capronat umgerechnet.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Calciumoxyds	des caprons. Calciums	Gefunden	Berechnet
* 1°	5·133	0·1195	0·5761	12·642	12·642
*21	3·3755	0·1035	0·499	17·347	17·347
39	5·664	0·189	0·9112	19·171	19·183
50	6·164	0·2015	0·9715	18·709	18·727
61	6·553	0·203	0·9787	17·557	17·565
*90	4·749	0·0895	0·4315	9·994	9·994

Tabelle 2.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Calciumoxyds	des caprons. Calciums	Gefunden	Berechnet
1·5°	6·018	0·1415	0·6822	12·785	12·798
22	5·085	0·157	0·7568	17·485	17·502
36	5·257	0·173	0·8341	18·858	18·880
51	5·367	0·175	0·8434	18·644	18·660
61	6·261	0·194	0·9353	17·551	17·565
90	5·231	0·0985	0·4749	9·985	9·994

Aus den mit * bezeichneten Bestimmungen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Calciums gefunden:

$$L = 12{\cdot}642 + 0{\cdot}31185\,(t-1) - 0{\cdot}00383\,(t-1)^2.$$

Digitized by Google

Tabelle 3.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	12·326	
10	15·139	+0·2813
20	17·184	+0·2045
30	18·465	+0·1281
40	18·979	+0·0514
50	18·727	−0·0252
60	17·709	−0·1018
70	15·925	−0·1784
80	13·375	−0·2550
90	9·994	−0·3381

II. Bariumsalz.

Das methyl-3-pentansaure Barium wurde analog dem Calciumsalz aus Bariumcarbonat dargestellt. Es muss hier hervorgehoben werden, dass dieses Salz nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen ist, da es an der Oberfläche der Lösung eine gummiartige Haut absetzt, die ein weiteres Verdunsten verhindert. Nur durch sehr fleissiges Kratzen an der Wand der Krystallisationsschale mittelst eines Glasstabes, gelang es mir eine schöne Krystalldruse zu erhalten, die, in eine gesättigte Lösung gebracht, dann die weitere Krystallisation förderte.

Eine Krystallwasserbestimmung dieser nadelförmigen Krystalle gab folgendes Resultat:

0·308 *g* Salz erlitten beim Trocknen im Toluolbade einen Verlust von 0·045 *g*.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba+3·5H_2O$
H_2O.....	14·61%	14·65%

Digitized by Google

Die Bariumbestimmung gab folgendes Resultat:

0·317 *g* getrocknetes Salz gaben 0·201 $BaSO_4$.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$
Ba	37·22%	37·33%

Die quantitative Bestimmung geschah analog dem Calciumsalz mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammonium. Das Bariumsulfat wurde auf Capronat umgerechnet. Es ist hier noch zu bemerken, dass das überschüssig zugesetzte Salz nach dem Schütteln in gleicher Weise, wie es beim Abdampfen zur Krystallisation geschah, als gummiartige Modification zurückblieb.

Tabelle 4.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Bariumsulfates	Gewicht des caprons. Bariums	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser Gefunden	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser Berechnet
* 0°	4·793	0·319	0·50246	11·7108	11·711
22	4·298	0·1685	0·2654	6·5813	6·615
35	3·742	0·1275	0·2008	5·6704	5·684
50	4·622	0·1815	0·2858	6·591	6·625
*60	7·609	0·374	0·58909	8·3917	8·392
71	10·5655	0·6865	1·0813	11·401	11·407
*90	5·482	0·5625	0·8859	19·275	19·275

Aus den mit * bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Bariums:

$$L = 11·711 - 0·33372\,t + 0·00464\,t^2.$$

Digitized by Google

Tabelle 5.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Bariumsulfates	des caprons. Bariums	Gefunden	Berechnet
1°	5·939	0·385	0·6064	11·371	11·382
19	5·780	0·241	0·3796	7·029	7·045
38	4·612	0·158	0·2488	5·702	5·736
51	5·287	0·2115	0·33313	6·724	6·760
60	5·262	0·258	0·40638	8·369	8·392
69	5·040	0·311	0·4898	10·764	10·778
90	6·366	0·653	1·0285	19·269	19·275

Tabelle 6.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	11·711	
10	8·378	—0·3333
20	6·893	—0·1485
30	5·875	—0·0918
40	5·786	+0·0089
50	6·625	+0·0839
60	8·392	+0·1767
70	11·087	+0·2695
80	14·709	+0·3622
90	19·275	+0·4566

Digitized by Google

III. Silbersalz.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die in Wasser suspendirte Säure mit Silbercarbonat in einer dunklen Flasche geschüttelt und hierauf im Wasserbade bis zur neutralen Reaction erhitzt. Die vom überschüssigen Carbonat abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, wobei sich jedoch nur amorphes Salz ausschied. Da die Menge dieses Salzes für meine Bestimmungen nicht ausreichte und diese Art der Darstellung längere Zeit erfordert, so bereitete ich mir das weitere Salz durch Fällung.

Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit einer gesättigten Silbernitratlösung versetzt; der hiebei entstandene Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, von der salpetersauren Ammonlösung durch Absaugen befreit und solange gewaschen, bis eine durch Eindampfen concentrirte Probe der letzten Waschwässer keine Salpetersäurereaction mehr gab.

Das so erhaltene Salz bildete ein weisses amorphes Pulver, dessen Silberbestimmung folgendes Resultat gab:

0·282 *g* im Vacuum getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0·1365 *g* Ag.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$
Ag	48·39%	48·41%

Die quantitative Bestimmung geschah folgender Weise: Die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde in einem Porzellantiegel von bekanntem Gewicht eingedampft und allmählig bis zum Glühen erhitzt. Infolge der geringen Menge Salz, die mir zur Verfügung stand, konnte ich nur soviel Lösung zur Analyse benützen, dass die gewogene Silbermenge nicht gross genug war, um auf eine so vollkommen genaue Löslichkeitsbestimmung Anspruch zu machen, wie es bei den beiden zuerst beschriebenen Salzen der Fall ist.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Erwärmungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Silbers	des caprons. Silbers	Gefunden	Berechnet
* 0°	7·0875	0·0295	0·06185	0·8803	0·8803
26	6·374	0·0255	0·0526	0·832	0·8503
*35	8·7145	0·036	0·07435	0·8605	0·8605
50	7·275	0·031	0·06403	0·887	0·9018
65	6·619	0·0305	0·0629	0·959	0·9726
*86	4·242	0·023	0·0475	1·1205	1·1205

Tabelle 8.

Abkühlungsmethode.

Temperatur	Gewicht			Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	der Lösung	des Silbers	des caprons. Silbers	Gefunden	Berechnet
0·3°	5·379	0·0225	0·0464	0·8701	0·8794
21	8·291	0·033	0·0681	0·828	0·8491
40	6·398	0·026	0·0536	0·844	0·8711
53	7·590	0·0325	0·0671	0·892	0·9136
70	6·242	0·0295	0·0609	0·985	1·0028
90	5·577	0·0305	0·0629	1·138	1·1566

Aus den mit * bezeichneten Zahlen berechnete ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-3-pentansauren Silbers:

$$L = 0{\cdot}8803 - 0{\cdot}00287\,t + 0{\cdot}000066\,t^2.$$

Digitized by Google

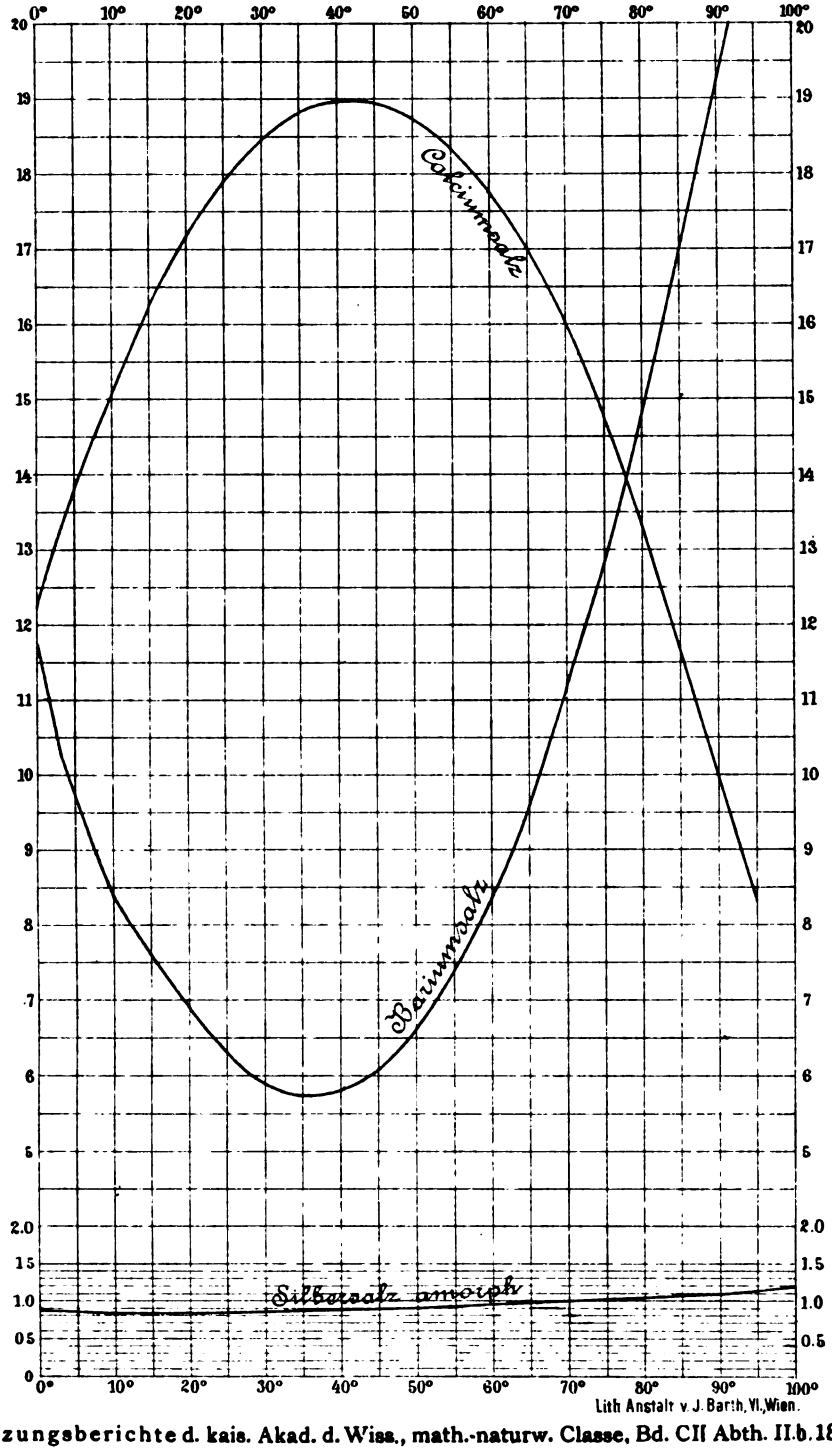
Tabelle 9.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	0·8803	
10	0·8582	—0·00221
20	0·8493	—0·00089
30	0·8536	+0·00043
40	0·8711	+0·00175
50	0·9018	+0·00307
60	0·9457	+0·00439
70	1·0028	+0·00571
80	1·0731	+0·00603
90	1·1566	+0·00835

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf Lieben für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidin und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation

von

Carl A. Schuster,

mag. pharm.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 1 Tafel und 1 Tabelle.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

In neuerer Zeit hat Lippich in Prag einen Polarisationsapparat[1] construirt, der die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens mit sehr grosser Schärfe gestattet. Da es gewiss wünschenswerth ist, ältere, mit Hilfe weniger genauer Apparate ausgeführte Bestimmungen zu wiederholen und zu prüfen, so habe ich dies beim Cinchonidin und mehreren seiner Salze gethan und habe auch einige bisher nicht bekannte Salze desselben untersucht.

Es lag mir vor Allem daran, mit möglichster Genauigkeit festzustellen, welchen Einfluss verschiedene Lösungsmittel auf die optische Activität ausüben und wie bei gleichem Lösungsmittel das Drehungsvermögen sich ändert, wenn die optisch active Base mit verschiedenen Säuren verbunden ist.

Eine solche Untersuchung ist überhaupt dann nur möglich, wenn alle die zur Untersuchung gelangenden Substanzen in den in Betracht kommenden Mitteln genügend leicht löslich sind; diese Bedingungen sind nur schwierig aufzufinden, wenn man gleichzeitig eine gewisse Beständigkeit der Salze verlangt.

[1] Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Februar 1882, Mai 1885, Juli 1890.

Digitized by Google

Aus diesem Grunde wurde das Cinchonidin und seine Salze gewählt, welches, wenn auch nicht alle, so doch die meisten Bedingungen erfüllt und leicht zu beschaffen ist.

Da bei derartigen Untersuchungen die Reinheit des benützten Materials von Wichtigkeit ist, glaube ich auch den präparativen Theil meiner Untersuchung im Wesentlichen beschreiben zu müssen, sowie jene Bestimmungen, durch welche ich den jeweiligen Gehalt an Krystallwasser ermittelte.

Darstellung und Reinigung des Cinchonidin und seiner Salze.

Es sei im Vorhinein bemerkt, dass beim Trocknen der einzelnen Krystallisationen Filtrirpapier durchwegs vermieden worden ist und die scharf abgesaugten Krystalle stets auf flachen Schalen ausgebreitet, lose bedeckt, getrocknet wurden. Denn nur so konnten lästige Trübungen vermieden werden, welche sonst die Bestimmung des Drehungsvermögens sehr erschwerten. Um mir aber Rechenschaft darüber zu geben, ob nicht etwa die Salze beim Trocknen an der Luft, das etwa drei Tage dauerte, an Krystallwasser einbüssen, habe ich sofort nach der Darstellung der Salze eine Probe zwischen Filtrirpapier abgepresst und hiemit die Analysen gemacht. Dann analysirte ich auch stets die Salze nach dem Einfüllen ins Pulverglas, wobei ich sie aber nicht zwischen Filtrirpapier abpresste, und verglich die Resultate beider Analysen.

Krystallwasserfreie Substanzen zu verwenden erwies sich als unmöglich, da manche derselben beim Trocknen bei höherer Temperatur, ja zum Theil schon im Vacuum Zersetzung erleiden.

Neutrales Cinchonidinchlorhydrat

$$C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O = 348{\cdot}5.$$

Von Zimmer in Frankfurt bezogenes Alkaloid wurde in Wasser fein zertheilt, unter Kochen mit stark verdünnter Salzsäure neutralisirt, dann bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft und erkalten gelassen. Die sich abscheidenden, grossen, gut ausgebildeten Krystalle wurden durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Digitized by Google

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·5276 *g* Salz verloren bei 120° 0·0275 *g* H_2O.

	Berechnet für Ci.HCl+H_2O	Gefunden
H_2O	5·16%	5·21%

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·4394 *g* Salz verloren bei 120° 0·0227 *g* H_2O.

	Berechnet für Ci.HCl+H_2O	Gefunden
H_2O	5·16%	5·17%

Das Salz veränderte sich demnach an der Luft nicht.

Eine Wasserbestimmung über Schwefelsäure im Vacuum ergab folgende Resultate:

0·3072 *g* Salz verloren 0·006 *g* H_2O = 1·95%.

Es verliert also bloss etwa ein Drittel seines Wassergehaltes.

Löslichkeitsbestimmungen bei 18°5:

Dieselben wurden bei den drei Halogensalzen des Cinchonidin in der Art ausgeführt, dass die fein zerriebene Substanz in einer Eprouvette mit einer zur völligen Lösung des Salzes ungenügenden Menge Lösungsmittel übergossen, dann 48 Stunden gut zugestöpselt unter öfterem Umschütteln in einem Thermostat bei 18°5 stehen gelassen, dann filtrirt und vom Filtrat eine gemessene Menge mit Silberlösung titrirt wurde.

Wasser: Gesättigte Lösung ...12 cm^3
$^1/_{20}$ Silberlösung .....24 cm^3
Es lösen sich in 12 cm^3: 0·4182 *g*,
in 100 cm^3: 3·48 *g*.

Alkohol 99·75 Vol. %: Gesättigte Lösung .... 3 cm^3,
$^1/_{10}$ Silberlösung .....22 cm^3.
Es lösen sich in 3 cm^3: 0·7667 *g*,
in 100 cm^3: 25·55 *g*.

Alkohol 49·55 Vol. %: Gesättigte Lösung ....2 cm^3,
$^1/_{10}$ Silberlösung .....9·5 cm^3.
Es lösen sich in 2 cm^3: 0·324105 *g*,
in 100 cm^3: 16·21 *g*.

Digitized by Google

Neutrales Cinchonidinjodhydrat[1]

$C_{19}H_{22}N_2O.HJ+H_2O = 440.$

Etwa 75 *g* neutrales Cinchonidinchlorhydrat wurden in wenig destillirtem Wasser in der Wärme gelöst, dann mit einer kalten, concentrirten, wässerigen Lösung von Jodkalium (etwa 50 *g*) versetzt und geschüttelt. Von dem sich abscheidenden Öl, das beim Schütteln sich in eine harzige, weisse Masse umwandelte, wurde die überstehende KCl-Lösung abgegossen, zweimal mit kaltem destillirten Wasser nachgewaschen und dann der Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst; diese Lösung wurde mit dem gleichen Volumen kalten Wasser versetzt, erwärmt und filtrirt; dann wurden einige Krystalle von Cinchonidinjodhydrat eingeworfen, welche in der eben beschriebenen Weise in einer Eprouvette vorher dargestellt worden waren, wobei Reiben mit einem Glasstab an der Eprouvettenwandung die Abscheidung befördert hatte.[2]

Nach einigem Stehen im Dunkeln krystallisirte das Jodhydrat aus, und zwar in Form gut ausgebildeter, rein weisser, durchscheinender Stäbchen und Nadeln. (Ich habe eine Probe des Salzes auch aus Wasser umkrystallisirt und erhielt hiebei äusserst feinstrahlige, schön ausgebildete Sternchen.) Die Krystalle wurden dann abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen und wie das Chlorhydrat weiter behandelt. Die Schale war stets mit schwarzem Papier bedeckt.

Die Ausbeute betrug etwa 68 *g* reinste Substanz und 22 *g* Substanz, die aus der Mutterlauge und dem Waschwasser durch Eindampfen und Erkaltenlassen sich abschied. Diese letztere Menge war zwar durch Umkrystallisiren gereinigt worden, doch wurden die Bestimmungen nur mit der reinsten Substanz gemacht.

[1] Eine Angabe über dieses Salz konnte ich in der Literatur nirgends finden.

[2] Die Krystallisation erfolgt mitunter ausserordentlich schwierig. Hat man jedoch einige Krystalle erhalten, so kann man durch Einwerfen derselben in eine Lösung von Jodhydrat dies sehr leicht zum Auskrystallisiren bringen.

Digitized by Google

Analysen des zwischen Filtrirpapier abgepressten unverwitterten Salzes:

I. 0·3214*g* Salz gaben 0.17*g* AgJ.
II. 0·3039 Salz gaben 0·1596*g* AgJ.
III. 0·3604 Salz verloren bei 118° 0·0146*g* H_2O.

	Berechnet für	Gefunden I	Gefunden II
Ci.HJ	30·09% J	28·58% J	28·38% J
Ci.HJ+H_2O	28·80 J		
Ci.HJ+2H_2O	27·86 J		

	Berechnet für CiHJ+H_2O	Gefunden III
H_2O	4·09%	4·05%

Analysen des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

I. 0·5516*g* Salz verloren bei 118° 0·0188*g* H_2O.
II. 0·5167 Salz verloren bei 118 0·0175*g* H_2O.

	Berechnet für Ci.JH+H_2O	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	4·09%	3·41%	3·39%

Es verlor also das Salz an der Luft 0·7% H_2O; ich habe beim Bereiten der Lösungen daher stets so viel Salz abgewogen, als 3·39% H_2O entspricht, dann aber der Gleichmässigkeit wegen auf ein Molekül H_2O, also 4·09%, umgerechnet.

Über Schwefelsäure verlor das Salz, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, nicht seinen vollen Wassergehalt; die Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten unverwitterten Salzes ergab:

0·2806*g* Salz verloren 0·0096*g* H_2O = 3·42%.

Einen Beweis für die leichte Zersetzlichkeit des Salzes liefern folgende Drehungsbestimmungen:[1]

Jodhydrat (Lösung in Alkohol 99·75 Vol. %, $c = 5·3878$, $t = 18°5$), Salz $[\alpha]D = -60°36$.

[1] Bezüglich der Zeichen siehe S. 609.

Digitized by Google

Eine unter denselben Umständen nach 5 Monaten vorgenommene Bestimmung ergab:

Jodhydrat (Lösung in Alkohol 99·75 Vol. %, $c = 5{\cdot}3878$, $t = 18°5$), Salz $[\alpha]D = -61°76$.

Das Jodhydrat zersetzt sich bei 120°, aber auch schon über Schwefelsäure im Vacuum. Es wird gelblich. Es wird auch am Licht gelb und muss daher stets im Dunkeln gehalten werden. Die Lösung des frisch bereiteten Salzes in absolutem Alkohol ist wasserhell, wird jedoch beim Stehen rasch gelb. Die Lösung eines älteren Salzes in absolutem Alkohol ist sofort gelb. Die bei 118° getrocknete Substanz wird zwischen 152° und 155° gelb unter Aufschäumen und schmilzt zwischen 215° und 220° unter Rothfärbung zusammen.

Löslichkeitsbestimmungen durch Titration mit Silberlösung ausgeführt bei 18°5.

Wasser: Gesättigte Lösung . . . . 11 cm^3
$^1/_{20}$ Silberlösung . . . . . 4·5 cm^3.
Es lösen sich in 11 cm^3 0·099 g,
in 100 cm^3 0·9 g.

Alkohol 99·75 Vol. %: Gesättigte Lösung . . . . 5 cm^3
$^1/_{10}$ Silberlösung . . . . . 9·8 cm^3.
Es lösen sich in 5 cm^3 0·4312 g.
in 100 cm^3 8·62 g.

Alkohol 49·55 Vol. %: Gesättigte Lösung . . . . 3 cm^3
$^1/_{10}$ Silberlösung . . . . . 7·51 cm^3.
Es lösen sich in 3 cm^3 0·33044 g,
in 100 cm^3 11·01 g.

Neutrales Cinchonidinbromhydrat[1]

$C_{19}H_{22}N_2O.HBr + H_2O = 393$.

I. Methode. 40 g Cinchonidinchlorhydrat wurden in wenig destillirtem Wasser warm gelöst, hierauf mit einer kalten concentrirten Lösung von Bromnatrium (18 g) in Wasser versetzt und geschüttelt. Von dem entstandenen flockigen Niederschlag, der sich beim Schütteln zu einem festen krystallinischen Klumpen zusammenballte, wurde die überstehende NaCl-Lösung

[1] Das Salz war in der Literatur nicht aufzufinden.

Digitized by Google

abgegossen, zweimal mit kaltem destillirten Wasser rasch nachgewaschen, dann der Rückstand in sehr wenig absolutem Alkohol warm gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen kalten Wasser versetzt, erwärmt, abfiltrirt, einige Krystalle von Cinchonidinbromhydrat, die ich mir in der beschriebenen Art in einer Eprouvette vorher dargestellt hatte, eingeworfen und zum Krystallisiren gestellt. Die ausgeschiedenen feinen büschelförmigen Krystalle wurden abgesaugt und in derselben Art wie das Chlorhydrat weiter behandelt.

Es resultirten etwa 24 *g* reinste Substanz und 20 *g* Substanz, die nach dem Eindampfen der NaCl-Lösung und der Mutterlaugen und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes erhalten wurden. Das Salz krystallisirt leichter als das Jodhydrat.

Analysen des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

I. 0·2520 *g* Salz gaben 0·1192 *g* AgBr.
II. 0·2965 Salz gaben 0·1399 *g* AgBr.
III. 0·2566 Salz verloren bei 120° 0·0117 *g* H_2O.
IV. 0·317 Salz verloren bei 120° 0·0146 *g* H_2O.

Berechnet für		Gefunden	
		I	II
Ci.HBr	21·33% Br	20·13% Br	20·07% Br.
Ci.HBr+H_2O ...	20·36 Br		
Ci.HBr+2H_2O .	19·46 Br		

	Berechnet für Ci.HBr+H_2O	Gefunden	
		III	IV
H_2O	4·58%	4·56%	4·60%

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·4782 *g* Salz verloren bei 120° 0·0217 *g* H_2O.

	Berechnet für Ci.HBr+H_2O	Gefunden
H_2O	4·58%	4·54%

Das Salz verwitterte also nicht.

Das bei 120° getrocknete Salz schmilzt zwischen 232° und 234° unter Rothfärbung.

Digitized by Google

II. Methode der Darstellung (im Kleinen ausgeführt). Es wurde die Base aus dem Chlorhydrat in wässeriger Lösung mit NH_3 ausgefällt, gut ausgewaschen, mit Wasser aufgeschwemmt und in der Wärme so lange reine, stark verdünnte Bromwasserstoffsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral war, dann bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft, die sich abscheidenden Krystalle abgesaugt und aus 50% Alkohol umkrystallisirt.

Das Salz zeigte ganz dasselbe Aussehen, wie das nach der ersten Methode dargestellte. Es schmilzt das bei 120° getrocknete Salz auch zwischen 232 und 234° unter Rothfärbung.

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·2694*g* Salz gaben 0·1303*g* AgBr.

Berechnet für	Gefunden
$Ci.HBr+H_2O$ . . . 20·36% Br.	20·58%

Die optischen Bestimmungen machte ich mit dem nach der ersten Methode dargestellten Salz.

Löslichkeitsbestimmungen durch Titration mit Silberlösung, ausgeführt bei 18°5:

Wasser: Gesättigte Lösung . . . . 11 cm^3
$^1/_{20}$ Silberlösung . . . . . 9·8cm^3.
Es lösen sich in 11cm^3 0·19257*g*,
in 100cm^3 1·75*g*.

Alkohol 99·75 Vol. %: Gesättigte Lösung . . . . 4cm^3
$^1/_{10}$ Silberlösung . . . . . 18·4cm^3.
Es lösen sich in 4cm^3 0·72312*g*,
in 100cm^3 18·08*g*.

Alkohol 49·55 Vol. %: Gesättigte Lösung . . . . 2·5cm^3
$^1/_{10}$ Silberlösung . . . 7·7cm^3.
Es lösen sich in 2·5cm^3 0·30261*g*,
in 100cm^3 12·10*g*.

Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ = 294.

Das freie Alkaloid, welches ich für meine Bestimmungen verwandte, habe ich aus dem Jodhydrat abgeschieden.

Digitized by Google

Das Jodhydrat wurde in etwa 40%igem Alkohol unter Erwärmen gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und dann stark verdünntes Ammoniak zugesetzt. Die Base fiel in Form von feinen Strahlenbüscheln und Flocken aus. Dann wurde die Base abgesaugt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine Jodreaction mehr zeigte. Die Base wurde dann sofort aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle waren gross, gut ausgebildet ähnlich den Krystallen des Chlorhydrates. Die Base wurde dann bei 120° getrocknet. Die aus diesem Alkaloid bereitete Lösung zeigte sich aber so trübe, dass sie zu den Bestimmungen nicht zu benützen war.

Bei einer zweiten Darstellung verfuhr ich derart:

Es wurde eine 5%ige Lösung des Jodhydrates in 50%igem Alkohol mit dem dreifachen Volumen frisch destillirten Äther überschüttet, das Ganze in einen Scheidetrichter gegeben, dann Ammoniak zugefügt bis zur völligen Abscheidung der Base, die wässerige Lösung von NH_4J ablaufen gelassen und mit Wasser so lange ausgeschüttelt, bis das ablaufende Wasser keine Jodreaction mehr zeigte, wobei rasches Hantiren nothwendig ist, da die Base sonst auskrystallisirt. Dann wurde der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, zum Krystallisiren gestellt und die ausgeschiedenen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, was sehr bald erreicht war. Das so abgeschiedene Alkaloid verwandte ich zu meinen Versuchen.

Es löste sich in Alkohol absolut klar.

Neutrales Cinchonidinnitrat

$C_{19}H_{22}N_2O \cdot HNO_3 + H_2O = 375.$

Die aus dem Jodhydrat ausgefällte Base (etwa 30 *g*) wurde mit etwa 650 *g* 50%igem Alkohol angerieben, dann auf dem Wasserbad in der Wärme mit stark verdünnter Salpetersäure neutralisirt, auf ein Drittel eingedampft, filtrirt, zum Krystallisiren gestellt, abgesaugt und lufttrocknen gelassen (48 Stunden).

Es resultirten etwa 20 *g* reinste Substanz. Das Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Form von soliden, läng-

Digitized by Google

lichen Prismen, aus Wasser in Form von sehr feinstrahligen Rosetten.

Analyse des zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes:

0·112*g* Salz verloren bei 110° 0·0053*g* H_2O.

	Berechnet für $Ci.HNO_3+H_2O$	Gefunden
H_2O	4·8%	4·73%

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·5679*g* Salz verloren bei 110° 0·0273*g* H_2O.

	Berechnet für $Ci.HNO_3+H_2O$	Gefunden
H_2O	4·8%	4·81%

Beiläufige Löslichkeit des Salzes: Nachdem eine genaue Löslichkeitsbestimmung bei diesem und den folgenden Salzen wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben bei höherer Temperatur nicht vorgenommen werden konnte, so habe ich doch, um wenigstens annähernd über ihre Löslichkeit orientirt zu sein, folgendes Verfahren eingeschlagen. Es wurde eine bestimmte Menge Salz in eine Eprouvette aus einem Wägegläschen quantitativ abgewogen und dann unter fortwährendem Umschütteln so viel Lösungsmittel aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis eben Lösung erfolgte. In dieser Art habe ich die Löslichkeit des Nitrats, Acetats und Sulfats bestimmt. Temperatur 19°.

Alkohol 99·75 Vol. %. Es lösen sich 0·1733*g* in 0·75*cm*³,
» » » 23·11 » 100
Alkohol 49·55 Vol. %. » » » 0·1067 » 1
» » » 10·67 » 100

Neutrales Cinchonidinacetat
$C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2+H_2O = 372.$

Es wurde nach Hesse's[1] Angaben die Base in 95%igem Alkohol gelöst, mit stark verdünnter Essigsäure neutralisirt,

[1] Liebig's Annalen, 1865, Band 135.

Digitized by Google

nahezu bis zur Trockene eingedampft, mit wenig heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und lufttrocken gemacht. Da das Salz beim Eindampfen Essigsäure abgibt, so muss von Zeit zu Zeit diese ersetzt werden, weil sich sonst basisches Salz bildet, das in Wasser schwer löslich ist.

Das Salz krystallisirt in äusserst feinstrahligen, schönen, grossen Rosetten und Sternchen und in einander verfilzten Nadeln. Da das Salz bei 100° nicht nur sein Krystallwasser verliert, sondern auch Essigsäure abgibt, so musste der Wassergehalt durch Elementaranalyse ermittelt werden.

Analyse des ins Pulverglas eingefüllten Salzes:

0·1664*g* Salz gaben 0·1166*g* H_2O und 0·4133*g* CO_2.

	Berechnet für Ci. $C_2H_4O_2+H_2O$	Gefunden
H	7·53%	7·79%
C	67·74	67·74

Löslichkeit bei 19°:

Alkohol 99·75 Vol. %:	Es lösen sich	0·0422*g*	in	0·35*cm*³.
	» » »	12·06	»	100
Alkohol 49·55 Vol. %:	» » »	0·1182	»	1·25
	» » »	9·46	»	100
Wasser:	» » »	0·13	»	6
	» » »	2·17	»	100

Neutrales Cinchonidinsulfat

$(C_{19}H_{22}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 6H_2O = 794.$

Es wurde die Base mit weniger Wasser, als zur Lösung der resultirenden Menge Salz in der Kälte berechnet ist, aufgeschwemmt und unter Erhitzen neutralisirt, bis zur schwach alkalischen Reaction, dann heiss filtrirt, das Filtrat vollkommen neutralisirt, auskrystallisiren gelassen, abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Die grösste Menge der Krystallisation bestand aus äusserst feinen, in einander verfilzten Nadeln, doch waren auch einige grössere glänzende Stäbchen vorhanden.

Digitized by Google

Analyse des direct nach dem Absaugen zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Salzes:

0·5328*g* Salz verloren bei 120° 0·07 H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$Ci_2.H_2SO_4+H_2O$.....	2·54 %H_2O	—
» $+2H_2O$ ...	4·99 »	—
» $+3H_2O$ ...	7·3 »	—
» $+4H_2O$ ...	9·5 »	—
» $+5H_2O$ ...11·6	»	—
» $+6H_2O$ ...13·6	»	13·14% H_2O.

Um über die Verwitterungsfähigkeit des Salzes Aufschluss zu erhalten, wurde eine gewogene Probe der zuerst zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Substanz an der Luft im Wägegläschen stehen gelassen und jeden Tag gewogen. Bei jeder Wägung zeigte sich eine kleine Abnahme. Nach sechs Tagen trat jedoch Gewichtsconstanz ein. Es hatte die abgewogene Menge, d. i. 0·606*g* innerhalb dieser Zeit 0·0629 H_2O, d. i. 10·38% verloren, also etwa $4^1/_2$ Moleküle.

Da der abgesaugten Substanz in Folge ihrer lockeren Beschaffenheit noch immer sehr viel Feuchtigkeit anhaftete, liess ich, um diese rasch zu entfernen, die Gesammtmenge des Salzes (etwa 15*g*) fünf Tage über Schwefelsäure im Vacuum stehen, füllte sie dann ins Pulverglas und bestimmte hievon den Wassergehalt bei 120°.

I. 0·4702*g* Salz verloren 0·0528*g* H_2O.....11·23%.
II. 0·458 Salz verloren 0·0515*g* H_2O.....11·24%.

Beim Bereiten der Lösungen habe ich stets so viel Salz abgewogen, als einem Gehalt von 11·23 H_2O entspricht, rechnete diese Menge aber dann auf 6 H_2O um. So wog ich z. B. thatsächlich 1·1828*g* Salz ab; auf 6 H_2O umgerechnet, ist dies 1·2153*g* und dieser Werth erscheint in der Tabelle.

Um mich zu überzeugen, ob das Sulfat nicht etwa auch im Pulverglas noch Wasser abgibt, habe ich nach fünf Tagen die Wasserbestimmung wiederholt; 0·523*g* Salz verloren bei 120° 0·0589*g* H_2O = 11·26%. Das Salz behielt also seinen Wassergehalt. Übrigens habe ich mich hievon auch

Digitized by Google

durch Controlbestimmung eines Drehungscoëfficienten überzeugt.

Cinchonidinsulfat:[1] (Lösung I in Alkohol 49·55 Vol. %, $c = 4{\cdot}8612$, $t = 18{\cdot}5$) für Salz $[\alpha]D = -132{\cdot}13$.

Nach sechs Tagen wurde von demselben Salz die Lösung unter denselben Bedingungen bereitet. Nach dem Ablesen ergab sich für Salz $[\alpha]D = -132{\cdot}12$.

Die specifische Rotation blieb also die gleiche.

Hätte das Salz innerhalb dieser sechs Tage noch Wasser verloren, so hätte das zweite $[\alpha]D$ grösser sein müssen als das erste; denn in diesem Fall wäre in der gleichen abgewogenen Menge mehr active Substanz gewesen als bei der ersten Bestimmung.

Löslichkeit bei 20°:

Alkohol 99·75 Vol. %:	Es lösen sich	0·19 *g*	in	19 *cm³*.
» »	»	1·00	»	100
Alkohol 49·55 Vol. %:	»	0·17	»	4·25 *cm³*.
» »	»	4·00	»	100 *cm³*.

Ausführung der Bestimmungen.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens hielt ich mich im Allgemeinen genau an die Methoden, die Landolt[2] angibt. Daher will ich hier nur diejenigen Abänderungen beschreiben, zu denen ich genöthigt war.

Ermittlung des Drehungswinkels und Einrichtung des Beobachtungsrohres.

Für meine Bestimmungen benützte ich, wie erwähnt, den Lippich'schen Halbschattenapparat. Ich arbeitete mit Natriumlicht. Ich machte stets zehn Ablesungen und zog daraus das Mittel. Die grösste Differenz zwischen den einzelnen Ablesungen war bei concentrirten Lösungen 0°05, bei verdünnten 0°03. Ich stellte nach jeder Bestimmung den Nullpunkt mit Wasser ein.

Eine constante Temperatur liess sich nach den von Landolt angegebenen Methoden bei meinem Apparat nicht her-

---

[1] Über die Zeichen siehe S. 609.

[2] Landolt, »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879.

Digitized by Google

stellen, da ich ein Glasrohr von 8·5 *mm* Wandstärke benützte, dessen Temperaturgleichgewicht erst nach längerer Zeit zu erwarten ist. Ich stellte desshalb mein Beobachtungsrohr, das, um der Wärmeabgabe möglichst vorzubeugen, mit dichter wollener Umhüllung versehen war, vor jeder Bestimmung etwa 2 bis 3 Stunden in einen Thermostat bei 18°5, füllte rasch die auf dieselbe Temperatur gebrachte Lösung ein und machte dann schnell die Ablesungen.

Die Länge des Rohres wurde mittelst eines Kathetometers genau bestimmt und betrug 5·0002 *dm*. Den kleinen Bruchtheil habe ich bei meinen Berechnungen nicht berücksichtigt, da der hiedurch entstehende Fehler minimal ist.

Bestimmung der Concentration und des Procentgehaltes der Lösungen.

Die Ermittelung der Concentration geschah in einem 50 cm^3-Kölbchen. Leider stand mir nicht so viel Substanz zur Verfügung, dass ich zu jeder Lösung neue Substanz hätte verwenden können. Ich schlug desshalb folgendes Verfahren ein. Ich liess mir eine 25 cm^3-Pipette herstellen, welche, wenn sie bis zur Marke mit einer Lösung von 18°5 vollgesogen wurde, genau die Hälfte des Messkölbchens fasste.

Die Lösung, mit der ich eben die Bestimmung ausgeführt hatte, wurde mittelst einer lang ausgezogenen Pipette aus dem Rohr herausgehoben und in ein Kölbchen ausfliessen gelassen. Dann brachte ich dieselbe auf 18°5 (ich habe nämlich sämmtliche Bestimmungen bei 18°5 vorgenommen), sog die Pipette bis zur Marke voll, liess die Flüssigkeit in das Messkölbchen ausfliessen, bestimmte wieder die Temperatur der Lösung durch Eintauchen eines Thermometers, brachte sie wieder auf 18°5, spülte dann das Thermometer mit Lösungsmittel, das ich eben vorher auch auf 18°5 gebracht hatte, ab und füllte mit demselben Lösungsmittel auf die Marke auf. Auf diese Weise glaube ich den in diesem Verfahren liegenden Fehler auf ein Minimum reducirt zu haben.

Ich habe übrigens Controlbestimmungen vorgenommen, um mir doch Rechenschaft über die Genauigkeit meiner Methode geben zu können. Ich controlirte nämlich vier meiner Bestim-

Digitized by Google

mungen, die ich mit auf diese Weise erzeugten Lösungen vorgenommen hatte, durch Bestimmungen, welche ich mit durch directes Abwägen bereiteten Lösungen machte und erzielte hiebei genügend übereinstimmende Resultate. Diese Controlbestimmungen (Bromhydrat I, Chlorhydrat 1 *a* und IV in absolutem Alkohol, und Sulfat III in verdünntem Alkohol) sind in meiner Tabelle eingeklammert.

Sämmtliche Lösungen, die durch directes Abwägen der Substanz hergestellt wurden, sind mit einem * in der Tabelle bezeichnet.

Den Procentgehalt der Lösungen an activer Substanz ermittelte ich aus der Dichte und der Concentration nach der Formel $p = \frac{c}{d}$.

Die Bestimmung der Dichte[1] geschah mittelst eines Sprengel'schen Piknometers, dessen angeschmolzene Capillaren im vertikalen Theile über 3 *cm* lang waren.

Einrichtung der Tabelle.

In der beigegebenen Tabelle bedeutet:

p die Procente an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung,

q die Procente an inactiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung.

d das specifische Gewicht der Lösung bei 18°5 bezogen auf Wasser von 4° als Einheit,

$c = dp$ die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cm^3 Lösung,

l die Länge der Flüssigkeitsröhre in Decimetern,

α der bei der Temperatur 18°5 für den Strahl D beobachtete Ablenkungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben,

$[\alpha]D = \frac{100\,\alpha}{l.p.d}$ der specifische Drehungswinkel für den Strahl D und bei der Temperatur 18°5.

Das $[\alpha]D$ habe ich sowohl auf das Alkoloid, als auch auf wasserhältiges Salz berechnet, indem ich in der Formel $\frac{100\,\alpha}{l.p.d}$ für c einmal die Menge der in der abgewogenen Salzmenge enthaltenen Base einsetzte und das andere Mal die Salzmenge selbst.

[1] Über die Berechnung der Dichte siehe Landolt »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879, §. 71.

Digitized by Google

Die einzelnen Concentrationen sind zur Vereinfachung der Rechnungen gewählt worden.

100 Volum Alkohol absol. lösen bei Zimmertemperatur nicht ganz 4 *g* Base. Es wurde demnach, um Auskrystallisiren sicher zu vermeiden, als höchste Concentration die von 3·6 *g* in 100 Vol. absoluten Alkohol genommen; des directen Vergleiches wegen zwischen dem Alkaloid und den Salzen wurden dann die der Menge von 3·6 *g* Base entsprechenden Concentrationen der abzuwägenden Menge Salz berechnet und aus diesen durch Multiplication, beziehungsweise Division mit 2, 4 etc. die höheren und geringeren Concentrationsgrade erhalten.

Der besseren Übersicht wegen habe ich in der Tabelle äquivalente Concentrationen gleich numerirt.

Von den Salzen wog ich stets die krystallwasserhältige Substanz ab und wo wie beim Jodhydrat und Sulfat ein Theil des Wassers verloren gegangen war, rechnete ich dann auf das volle Krystallwasser um.

Das moleculare Drehungsvermögen[1] $[M]$ habe ich nicht besonders berechnet, weil dasselbe proportional ist dem auf Base berechneten specifischen Drehungsvermögen. Werden nämlich die molecularen Drehungsvermögen der Salze durch 2·94 (durch 100 getheiltes Moleculargewicht der Base) dividirt, so erhält man die entsprechenden, auf Base berechneten specifischen Drehungsvermögen. Es ist z. B. beim Jodhydrat in absolut alkoholischer Lösung bei der Concentration I das auf Salz berechnete $[\alpha]D = -60{\cdot}36$; hieraus ergibt sich nach der Formel $[M] = \frac{[\alpha].P}{100}$ (worin P das Moleculargewicht bedeutet) das moleculare Drehungsvermögen $[M] = -265{\cdot}584$. Wird diese Zahl durch 2·94 dividirt, so erhält man 90·33, d. i. das auf Alkaloid berechnete $[\alpha]D$.[2]

Als Lösungsmittel wurden angewandt:

Alkohol von 99·75 Vol. % (spec. Gew. 0·795 bei 15°5), Wasser und Alkohol von 49·55 Vol. % (spec. G. 0·9355 bei 15°5).

[1] Siehe Landolt, »Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen«, 1879, § 41.

[2] Die ganz geringe Differenz von 0·01 rührt daher, dass ich ja das auf Salz und auch das auf Alkaloid berechnete $[\alpha]D$ nur bis auf 2 Decimalen gerechnet habe.

Digitized by Google

	Nr.	c	Alkohol 49·55 Volum procentig					
			p	q	$d\,\frac{18\cdot5}{4}$	α für $l=5$	$[\alpha]\,D$ berechnet auf Alkaloid	$[\alpha]\,D$ berechnet auf wasserhält. Salz
Alkaloid	I	3·6	* 4·4670					
	II	1·8	2·2511					
	III	0·9	1·1304					
	IV	0·45	0·5666					
	V	0·225	0·2835	99·7589	0·93331	1·431	127·20	
Jodhydrat+H_2O	I *a*	10·7756	*12·7442	88·9182	0·97237	53·201	147·78	98·74
	I	5·3878	* 6·5823	94·3420	0·95224	28·7485	159·71	106·72
	II	2·6939	3·3462	97·1407	0·94216	15·069	167·43	111·87
	III	1·34695	1·6872	98·5631	0·93741	7·7400	172·00	114·93
	IV	0·67348	0·8471	99·2798	0·93508	3·9370	174·98	116·91
	V	0·33674	0·4244	99·6394	0·93389	1·990	176·89	118·19
Bromhydrat+H_2O	I *b*	19·2488	*21·9660					
	I *a*	9·6244	*11·5239	89·9978	0·96223	56·743	157·62	117·92
	I	4 8122	* 5·9193	94·9193	0·94716	30·0665	167·04	124·96
	II	2 4061	3·0031	97·4394	0·93966	15·498	172·20	128·82
	III	1·20305	1·5105	98·7147	0·93598	7·892	175·38	131·20
	IV	0·60153	0·7589	99·3560	0·93408	3·997	177·64	132·90
	V	0·3008	* 0·3793	99·6777	0·93318	2·0195	179·51	134·29
Chlorhydrat+H_2O	I *b*	17·0696	*19·8800					
	I *a*	8·5348	*10·3406	91·0596	0·95463	57·251	159·03	134·16
	I	4·2674	* 5·2831	95·4775	0·94360	29·994	166·63	140·57
	II	2·1337	2·6677	97·7246	0·93774	15 3745	170·83	144·11
	III	1·06685	* 1·3408	98·8586	0·93473	7·800	173·33	146·22
	IV	0·53343	* 0·6722	99·4284	0·93318	3·9345	174·87	147·52
	V	0·26671	* 0·3365	99·7139	0·93239	1·9775	175·78	148·29
Acetat+H_2O	I *a*	9·1104	*11·0277	90·4504	0·95401	59·601	165·56	130·84
	I	4·5552	5·6265	95·1695	0·94301	30·610	170·01	134·40
	II	2·2776	2·8461	97·5712	0·93775	15·5055	172·28	136·16
	III	1·1388	1 4310	98·7819	0·93487	7·802	173·38	137·02
	IV	0·5694	0·7174	99·3901	0·93354	3·9125	173·89	137·43
	V	0·2847	0·3591	99·6948	0·93291	1·959	174·13	137·62
Nitrat+H_2O	I *b*	18·368	*21·154					
	I *a*	9·184	11·0488	90·4043	0·95699	58·504	162·51	127·40
	I	4·592	5·6537	95·1387	0·94460	30·3825	168·79	132·33
	II	2·296	2·8613	97·5534	0·93843	15·534	172·6	135·31
	III	1·148	1·4397	98·7728	0·93539	7·8705	174·9	137·12
	IV	0·574	0·7224	99·3854	0·93381	3·967	176·31	138·22
	V	0·287	0·3619	99·6924	0·93306	1·9935	177·2	138·92
Sulfat+6H_2O	I	4·8612		94·8643	0·94655	32·1145	178·41	132·13
	II	2·4306		97·4139	0·93987	15·9605 (7·9375)	177·34	131·33
	III	1 2153	* 1·5232	98·7024	0·93660	7·9315	176·26	130·52
	IV	0·6077	0·7641	99·3501	0·93502	3·941	175·16	129·72
	V	0·3038	0·3825	99·6748	0·93428	1·958	174·04	128·90

Digitized by Google

Digitized by Google

Schlussfolgerungen.

Aus den angestellten Beobachtungen ergibt sich folgendes Resultat:

1. Das Cinchonidin, sowie seine Salze, auch das bisher nicht bekannte jod- und bromwasserstoffsaure Salz drehen das circularpolarisirte Licht nach links.

2. Wie aus der Tabelle und den beigegebenen Curven zu ersehen ist, steigt im Allgemeinen und bei allen drei Lösungsmitteln bei zunehmender Verdünnung das specifische Drehungsvermögen. Eine Ausnahme macht hievon bloss das Sulfat in 50%igem Alkohol, bei welchem die Drehung constant sinkt und das Acetat in absolutem Alkohol, bei welchem die Drehung anfangs steigt, um dann zu sinken. Da das Acetat so leicht Essigsäure abgibt, war es bei diesem möglich, dass das Sinken vielleicht mit einer beim Stehen der Lösung eintretenden allmäligen Zersetzung im Zusammenhang stehe und hieraus dies abweichende Verhalten zu erklären sei.

Ein Versuch mit einer dem fallenden Zweig der Curve angehörigen Concentration zeigte aber, dass wenigstens während 18stündigen Stehens eine Veränderung des Polarisationsvermögens nicht eintritt.

Neutrales Cinchonidinacetat (Lösung IV in Alkohol 99·75 Vol. %, $c = 0{\cdot}5694$ $t = 18{\cdot}5$, $l = 5\,dm$);

direct abgelesenes $\alpha = -2{\cdot}958$; nach 18stündigem Stehen $\alpha = -2{\cdot}955$.

3. Mit Ausnahme des Sulfates ist bei allen anderen Salzen bei gleicher Concentration das Drehungsvermögen in absolutem Alkohol am geringsten, in 50%igem Alkohol am stärksten, während die Lösungen in Wasser eine mittlere Drehung geben. Beim Sulfat ist wohl die Drehung im 50%igen Alkohol auch die stärkste, aber die in Wasser die geringste.

4. In wässeriger Lösung ist der Unterschied im Drehungsvermögen verschiedener Cinchonidinsalze ein ausserordentlich geringer. Bei Beurtheilung dieser Differenzen muss aber in Betracht kommen, dass, wie meine Bestimmungen ergeben, mit Hilfe des Polarimeters von Lippich eine sehr grosse Genauigkeit erzielt werden kann.

Digitized by Google

Ich verweise auf die Bestimmungen I beim Bromhydrat, I *a* und IV beim Chlorhydrat in absolut alkoholischer, und III beim Sulfat in verdünnt alkoholischer Lösung, welche bei getrennt bereiteten Lösungen bei α im Mittel der Ablesungen Differenzen von durchschnittlich 0°001—0°002 (im Maximum 0°006) zeigten, demnach meine Bestimmungen für α wahrscheinlich bis auf 0°005 sicher, aber für 0°01 genau sein dürften.

Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet, gewinnt der Umstand an Interesse, dass bei der grössten Verdünnung V in wässeriger Lösung die Werthe für α und demzufolge für $[\alpha]D$ (für Base berechnet) beim Jod-, Brom-, Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat unter einander ausserordentlich wenig, aber weit mehr von jenem für das Acetat abweichen und ähnlich auch bei grösserer Concentration, bei welcher dann aber auch das Sulfat grössere Differenzen erkennen lässt.

Es lässt sich dies auf Grund der Hypothese von Arrhenius, nach welcher die erstgenannten Salze stärker dissociirt sind, als das der Essigsäure, unschwer erklären und würden diese Thatsachen die elektrolytische Dissociationstheorie auch auf einem neuen Gebiete stützen.[1]

Auch in verdünnt alkoholischen Lösungen werden die Differenzen für α bezüglich $\alpha[D]$ (auf Alkaloid berechnet) mit zunehmender Verdünnung immer kleiner und stimmen z. B. bei V jene für Jod-, Brom-, Chlorhydrat und Nitrat viel besser untereinander überein, als mit jenen für Acetat und Sulfat. Dies würde gleichfalls für eine mit steigender Verdünnung zunehmende Dissociation stimmen.

5. Nach Landolt kann man bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener fester Körper untereinander nur die absoluten specifischen Drehungscoëfficienten — unter

[1] Während Niederschrift dieser Arbeit ersehe ich aus der von Meyerhoffer bearbeiteten neuesten Auflage von van't Hoff's Stereochemie, dass Oudemans diese Regelmässigkeit bei Alkaloiden schon beobachtet und als Gesetz formulirt hat. Demgegenüber sei bemerkt, dass eine grosse Zahl hieher gehöriger älterer Constanten, so die von Hesse und Oudemans in Landolt's »optischem Drehungsvermögen« angeführten Zahlen für Cinchonidinsalze in wässeriger Lösung diesem Gesetze geradezu widersprechen.

Digitized by Google

denen wir die specifische Rotation einer 100%igen Lösung verstehen wollen — benutzen. Es lassen sich nun für das Chlor-Brom-, Jodhydrat und Nitrat in absolut alkoholischer Lösung, in welcher mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen elektrolytische Dissociation kaum von Einfluss sein wird, die absoluten specifischen Drehungsvermögen berechnen, oder doch zum mindesten der Intensität nach so weit schätzen, dass ein Vergleich möglich ist.

Der Berechnung dienten die für die concentrirten Lösungen gefundenen specifischen Drehungscoëfficienten zur Grundlage. Es zeigte sich, dass von einprocentigen Lösungen aufwärts die $[\alpha]D$ mit einer für die hier in Betracht kommenden Zwecke hinreichenden Genauigkeit durch eine Function von der Form $[\alpha]D = A - \sqrt{B + Cq}$ dargestellt werden können, während die sonst verwendete Formel $[\alpha]D = A + Bq + Cq^2$ nicht zweckentsprechend gefunden wurde.

Selbstverständlich sind die für $q = 0$ berechneten Werthe (die absoluten specifischen Drehungen) mit grosser Vorsicht aufzunehmen, da ja zu diesem Behufe von $q = 80$ bis $q = 0$ die $[\alpha]D$ durch Extrapolation berechnet werden mussten und nach Landolt selbst für den Fall, dass $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, mindestens 50%ige Lösungen erforderlich sind. Aus diesem Grunde wurde auch von einer Berechnung der übrigen absoluten specifischen Drehungen $[\alpha_0]D$ abgesehen, weil hier kaum 10%ige Lösungen zu erzielen waren.

Für das Jod-, Brom-, Chlorhydrat und Nitrat ergeben sich folgende Gleichungen aus den auf krystallwasserhältiges Salz berechneten $[\alpha]D$:

Jodhydrat: $[\alpha]D = 69{\cdot}574 - \sqrt{1703{\cdot}4785 - 17{\cdot}32620 \cdot q}$

hieraus: $[\alpha_0]D = 28{\cdot}301$

Bromhydrat: $[\alpha]D = 88{\cdot}521 - \sqrt{1675{\cdot}212 - 16{\cdot}88402 \cdot q}$

hieraus: $[\alpha_0]D = 47{\cdot}592$

Chlorhydrat: $[\alpha]D = 110{\cdot}995 - \sqrt{2766{\cdot}997 - 26{\cdot}8842 \cdot q}$

hieraus: $[\alpha_0]D = 58{\cdot}393$

Digitized by Google

$$\text{Nitrat: } [\alpha]D = 112{\cdot}422 - \sqrt{1618{\cdot}534 - 15{\cdot}6889 \,.\, q}$$

$$\text{hieraus: } [\alpha_0]D = 72{\cdot}191$$

Die berechneten Werthe zeigen mit den gefundenen folgende Übereinstimmung:

	Nr.	q	$[\alpha]D$		Differenz
			gefunden	berechnet	
Jodhydrat	I*a*	87·2558	55·73	55·730	0·00
	I	93·4177	60·36	60·360	0·00
	II	96·6538	64·44	64·204	—0·236
	III	98·3128	69·27	69·272	+0·002
Bromhydrat	I*b*	78·0340	69·61	69·608	—0·002
	I*a*	88·4761	75·16	75·053	—0·107
	I	94·0807	79·21	79·207	—0·003
	II	96·9969	82·39	82·396	+0·006
	III	98·4895	85·02	85·012	—0·008
Chlorhydrat	I*b*	80·1200	86·24	86·235	—0·005
	I*a*	89·6594	92·28	92·112	—0·168
	I	94·7169	96·15	96·142	—0·008
	II	97·3323	98·59	98·735	+0·145
	III	98·6592	100·30	100·289	—0·011
Nitrat	I*b*	78·8460	92·89	92·889	—0·001
	I*a*	88·9512	97·49	97·489	—0·001
	I	94·3463	100·61	100·660	+0·05
	II	97·1387	102·70	102·699	—0·001
	III	98·5603	104·11	103·923	—0·187

Berechnet man aus den oben angeführten $[\alpha_0]D$ die absoluten molecularen Drehungscoëfficienten, so ergeben sich folgende Werthe:

Jodhydrat $[M]D = 124{\cdot}524$
Bromhydrat $[M]D = 187{\cdot}037$
Chlorhydrat $[M]D = 203{\cdot}499$
Nitrat $[M]D = 270{\cdot}717$

Digitized by Google

Vergleicht man nun diese Zahlen mit einander, so zeigt sich, dass bei dem Chlor-, Brom- und Jodhydrat die Drehung sinkt, wenn das Moleculargewicht der Säure zunimmt, eine Regelmässigkeit, die dem Gesetze von Guy[1] entsprechen würde. Als Consequenz hievon müsste man annehmen, dass in den halogenwasserstoffsauren Cinchonidinsalzen die Säure an eine der drei leichteren Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms getreten ist.

Der absolute moleculare Drehungscoëfficient des Nitrats, dessen Säure das Moleculargewicht 63 hat, ist grösser als der der drei übrigen Säuren; er fällt also nicht, wie anzunehmen war, zwischen die Drehungscoëfficienten des Chlor- und Bromhydrat, deren Säuren das Moleculargewicht 36·37 und 80·76 haben. Da nun die Salpetersäure gewiss denselben Platz im Molekül einnimmt, wie die Halogenwasserstoffsäuren, so kann man mit Guy annehmen, dass ihre interatomistische Distanz eine andere ist, als die der Säuren der Chlorgruppe, ein Ausweg, der bei der so verschiedenen molecularen Zusammensetzung der Salpetersäure bezüglich der anderen drei Säuren wohl gestattet ist.

Am Schlusse meiner Auseinandersetzungen angelangt, spreche ich Herrn Professor Dr. Zd. H. Skraup für seine freundliche Anleitung sowohl bei Auswahl des Themas und Materials, als auch bei der Ausführung meiner Bestimmungen meinen wärmsten Dank aus; desgleichen auch Herrn F. Ratz für die Aufstellung und Berechnung der Formeln für die absoluten molecularen Drehungscoëfficienten.

[1] Siehe: Stereochemie von Dr. W. Meyerhoffer, 1892.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das Chitenin

von

Rudolf v. Bucher.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1893.)

Nachstehend beschriebene Versuche bezweckten, die Kenntnisse über die Constitution des Chitenins, das von Skraup[1] isolirte Oxydationsproduct des Chinins, zu erweitern.

Vor ihrer Beschreibung sei eine Abänderung der Darstellung des immerhin mühsam zu erhaltenden Ausgangsproductes angegeben, durch welche diese Operation wesentlich verkürzt wird. Chinin wird in Schwefelsäure gelöst und, wie es Skraup angegeben hat, unter $+10°$ abgekühlt, mit Permanganatlösung versetzt. Nach beendigter Oxydation aber wird das Reactionsgemisch sofort mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und am Rückflusskühler durch circa 15 Minuten gekocht. Hiebei geht das Chitenin in Lösung und ist vom Braunstein durch Filtration leicht zu trennen. Nun destillirt man die Hälfte des Filtrates kochend ab, worauf das Chitenin beim Erkalten vollständig herausfällt. Dem Producte haftet eine geringe Menge einer braunen, harzigen Substanz an, welche sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 50% Alkohol entfernen lässt. Die Ausbeute an Rohmaterial ist $60—70\%$ der berechneten.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin versuchte ich zuerst nach der Baumann'schen Methode mit Benzoylchlorid und Ätznatron, doch war hiebei ein Benzoylderivat nicht

[1] Liebig's Annalen, 199, 344.

Digitized by Google

zu erhalten. Es tritt zwar kurz nach dem Eingiessen des Chlorides in die kalische Lösung die Abscheidung eines weissen, harzartigen Körpers ein, doch ist derselbe derart unbeständig, dass er bei weiterem Schütteln sich sofort wieder löst, wahrscheinlich verseift durch den bei dieser Methode nöthigen Überschuss an Natronlauge.

Besser war der Erfolg, als Chitenin mit Benzoylchlorid erhitzt wurde. 2 *g* wasserfreies Chitenin mit 5 *g* Benzoylchlorid wurden durch zwei Stunden im Wasserbad erhitzt; hiebei erfolgt ein Zusammenballen des Chitenins zu gelatinösen Klumpen; Salzsäureentwicklung ist keine bemerkbar. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird das Reactionsproduct mit Äther mehrmals durchgeknetet und gewaschen. Der Körper ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich und fällt daraus mit Äther als weisses, fein krystallinisches Pulver, das reichlich Chlor enthält.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrates, mit Soda vermischt, liefert eine weisse, amorphe Fällung, die leicht in Äther aufzunehmen ist. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers verblieb ein schwach gelbgefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 85°, welches aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Der Körper ist in Alkohol, Benzol und Äther leicht löslich, er fällt aus Alkohol durch Wasser, aus Benzol durch Ligroin als feines Pulver aus, welches dem durch Verdampfen des Äthers erhaltenen Producte völlig gleicht. Der Schmelzpunkt änderte sich bei dem Umfällen aus den genannten Lösungsmitteln nicht. Die Substanz exsiccatortrocken verbrannt, gab Zahlen, welche auf ein Monobenzoylproduct stimmen:

I. 0·2192 *g* gaben 0·5611 *g* CO_2 und 0·1218 *g* H_2O.
II. 0·2035 *g* gaben 0·5217 *g* CO_2 und 0·1113 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{21}N_2O_4C_6H_5CO$
C	69·79	69·91	69·95
H	6·17	6·04	5·82

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde das Platindoppelsalz dargestellt. Es fällt aus salzsaurer Lösung als fein

Digitized by Google

krystallinisches, hellgelbes Pulver, welches in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0·2003 *g* gaben exsiccatortrocken verbrannt 0·2738 *g* CO_2, 0·0682 *g* H_2O und 0·0440 *g* Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O_4$, C_6H_5CO, H_2PtCl_4
C	37·27	36·53
H	3·78	3·16
Pt	21·96	22·71

Obwohl die Zahlen nicht sehr scharf stimmen, ist doch auch hier zu ersehen, dass eine Benzoylgruppe in das Chitenin eingetreten ist.

Die freie Base des Benzoylderivates mit Natronlauge im Wasserbade verseift, scheidet sich rasch in Benzoësäure und Chitenin, welches durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in Kalilauge und Abscheidung daraus durch CO_2 erkannt wurde.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chitenin.

Getrocknetes Chitenin wird in Partien zu 3 *g* mit einem Überschusse von Essigsäureanhydrid im Wasserbad erwärmt; nach einiger Zeit tritt Lösung ein und mit Soda ist beim Neutralisiren Chitenin nicht mehr abscheidbar. Das Erhitzen wird noch eine Zeit lang fortgesetzt, so dass die Gesammtdauer $1\frac{1}{2}$ Stunden beträgt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Anhydrides hinterbleibt eine hellgelbe, gummiartige Masse, welche aus ihren Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Äther, stets in gleicher Weise beim Verdunsten erhalten wurde. Da auch Alkalien nichts abschieden, wurde zur Analyse das Platindoppelsalz verwendet, das als feinkrystallinischer, gelber Niederschlag ausfällt, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Das directe Reactionsproduct mit Natronlange verseift, bildet Chitenin zurück, charakterisirt durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit und seine Fällbarkeit aus kalischer Lösung mit Kohlensäure.

Digitized by Google

Die Analyse des lufttrockenen Chloroplatinates ergab:

I. 0·2272 *g* gaben 0·2697 *g* CO_2, 0·0839 *g* H_2O, 0·0482 *g* Pt.
II. 0·2645 *g* gaben 0·3154 *g* CO_2, 0·0916 *g* H_2O, 0·0560 *g* Pt.
III. 0·0237 *g* gaben 0·2159 *g* AgCl.

Daraus berechnet sich auf Grund der procentualen Zusammensetzung ein Körper, welcher auf 1 Platin 25 Kohlenstoff und 6 Chlor enthält. Eine Wasserbestimmung bei 100° ergab für 0·3055 *g* eine Gewichtsabnahme von 0·0208 *g*, das sind 6·80%, entsprechend 3 Molekülen Wasser. Der Körper müsste demnach 3 Acetylgruppen enthalten und etwa die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}N_2O_4(C_2H_3O)_3H_2PtCl_6+3H_2O$ haben.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	32·37	32·51	—	32·22
H	4·10	3·84	—	3·86
Pt	21·21	21·17	—	20·83
Cl	—	—	22·44	22·87

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid verlauft demnach ganz anders, wie die von Acetylchlorid, durch welche Skraup[1] ein Monacetylderivat erhalten hat.

Äthyläther des Chitenin.

Zur Darstellung desselben wurde getrocknetes Chitenin in absolutem Alkohol suspendirt und unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, sodann ohne den Gasstrom zu unterbrechen der Alkohol eine Stunde lang zum Kochen erhitzt und schliesslich unter Eiskühlung wieder gesättigt. Das Reactionsproduct auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengt, gibt im Exsiccator eine reichliche Krystallisation in feinen, weissen Nadeln.

Zur Trennung von der röthlichen Mutterlauge wurde der Körper theils auf Thonplatten gestrichen, theils aus Alkohol mit Äther gefällt unter Trennung der erst ausfallenden, gefärbten Partie, und liefert letzteres Verfahren das reinere

[1] Monatshefte, 1889. 41.

Digitized by Google

Product. Der fein krystallinische, weisse Körper zeigte sich salzsäurehältig. Bei der Analyse gab er Zahlen, welche zwischen ein salzsaures Monoäthyderivat und salzsaures Chitenin fielen. Die Versuche, das letztere durch Krystallisation oder fractionirtes Fällen zu trennen, waren vergeblich, wesshalb zur Analyse die freie Base verwendet wurde. Man fällt dieselbe aus wässeriger Lösung mit überschüssiger Natronlauge aus und nimmt die amorphe Fällung in Äther auf. Beim Trocknen der Ausschüttelung mit Chlorcalcium zeigte sich, dass dieses neue Chiteninderivat nur in feuchtem Äther leicht löslich ist, denn die Hauptmasse schied sich beim Trocknen aus Calciumchlorid in derben, weissen Nadeln ab. Diese sind in Wasser nicht löslich und daher leicht vom Chlorcalcium zu trennen. Aus Alkohol mit Wasser umgefällt, zeigte sich der Körper rein weiss, aschefrei und krystallinisch; er schmilzt glatt bei 198° uncorr.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz charakterisirt den Körper als ein Monoäthylchitenin:

I. 0·2569 *g* gaben 0·6792 *g* CO_2 und 0·1591 *g* H_2O.
II. 0·2385 *g* gaben 0·5938 *g* CO_2 und 0·1452 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O_4(C_2H_5)$
	I	II	
C	67·92	67·90	68·10
H	6·87	6·76	7·02

Auch aus diesem Derivat ist durch Verseifen mit NaOH Chitenin glatt rückbildbar.

Um festzustellen, ob es nicht Hydroxyle in verschiedener Stellung sind, welche bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkohol mit Salzsäure reagiren, liess ich auf das Äthylderivat Benzoylchlorid in gleicher Weise einwirken, wie bei der Darstellung des Benzoylderivates aus Chitenin. Der Äthyläther löst sich mit dem Chlorid übergossen beim Schütteln unter Erwärmung in demselben mit gelblicher Farbe auf. Wird sodann die Lösung im Wasserbade erwärmt, so tritt nach ganz kurzer Zeit reichliche Krystallabscheidung ein. Wie früher wurde das Reactionsproduct erst mit Äther gewaschen, dann mit Soda

Digitized by Google

zerlegt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein weisses Pulver, welches den Schmelzpunkt des Benzoylderivates, 85° C., zeigt. Die Verseifung mit Natronlauge wie bei der früheren Beschreibung dieses Derivates gibt Chitenin und Benzoësäure. Der Benzoylrest ist somit an Stelle des Äthylrestes getreten.

Einwirkung von Äthyljodid auf den Chiteninäthyläther.

Der Chiteninäther mit überschüssigem Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, liefert eine in Alkohol leicht lösliche jodhältige Verbindung, die nicht zum Krystallisiren gebracht wurde. Eine krystallisirte Doppelverbindung entstand, als 2·5*g* Substanz mit 10*g* Alkohol und 1*g* Jodäthyl am Rückflusskühler durch etwa 2 Stunden gekocht wurden. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Doppelverbindung abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Prismen erhalten, die bei 210° schmolzen und krystallwasserfrei sind.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0·2744*g* gaben 0·5282*g* CO_2 und 0·1339*g* H_2O.
0·2805*g* gaben 0·1256*g* AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2O_4C_2H_5C_2H_5J$
C	52·49	52·47
H	5·32	5·89
J	24·35	24·14

Die in verdünntem Alkohol gelöste Verbindung scheidet mit der äquivalenten Menge Sodalösung vermischt, beim Stehen jodhältige Krystalle ab, die unveränderte Substanz sind. Es liegt also gewiss ein quaternäres Jodid vor.

Die Einwirkung von Kaliumnitrit und Salzsäure auf den Chininäther verlief resultatlos.

Das stimmt dahin, dass das Chitenin zweifach tertiär ist, dass also jenes Kohlenstoffatom des Chinins, welches beim Übergang in Chitenin abgespalten wird, nicht an Stickstoff gebunden war.

Digitized by Google

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chitenin.

Analog dem von Skraup für Chinin angegebenen Verfahren erwärmte ich Chitenin mit der zehnfachen Menge durch gelben Phosphor entfärbter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 durch drei Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade. Das Chitenin löst sich leicht in der Säure und ist während des Erwärmens weder eine Änderung im Aussehen der Lösung, noch eine Abscheidung wahrnehmbar. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde der Kolben erkalten gelassen und als auch nun die Flüssigkeit klar blieb, die Jodwasserstoffsäure im Vacuum bei Wasserbadtemperatur abgetrieben. Es hinterbleibt eine hellgelb gefärbte, amorphe Masse. Diese ist in Wasser leicht löslich und gibt die Lösung mit Soda neutralisirt eine reichliche Fällung.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser und Alkohol gibt diese keine Jodreaction. Die Waschwässer wurden abgedampft und enthielten nur sehr wenig organische Substanz. Das Chitenin ist somit nicht fähig, in gleicher Weise wie Chinin Jod zu addiren. Der mit Soda gefällte Körper gleicht in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel ganz dem Chitenin, doch enthält er einen sehr geringen Procentsatz eines in 50% Alkohol äusserst schwer löslichen Körpers, welcher vermuthlich durch Abspaltung der Methoxylgruppe gebildet wird, und wahrscheinlich mit dem bei energischer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhaltenen Spaltungskörpers identisch ist. Zur Orientirung wurde eine Methoxylbestimmung ausgeführt. Hiebei erhielt ich aus 0·2390 *g* Chitenin, 0·1470 *g* AgJ, was auf Methoxyl umgerechnet 7·87% gegen theoretische 7·48 beträgt.

Zur Darstellung des durch Jodwasserstoffsäure entstehenden Spaltungskörpers ist folgendes Verfahren geeignet: 5 *g* Chitenin wurden mit der zehnfachen Menge JH vom spec. Gew. 1·7 in einem Kölbchen mit Rückflusskühler im Glycerinbade zu gelindem Sieden erhitzt. Der Kühler wird mit Wasser von circa 50° C. gespeist und durch den Apparat ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet. Nach circa dreistündigem Erhitzen wird eine vorgelegte Probe von alkoholischer Silbernitratlösung nicht mehr getrübt, es ist somit die Entwicklung von Jodmethyl

Digitized by Google

beendet. Bei Anwendung von weniger HJ unter Zusatz von Phosphor und freiem Jod verlief der Process langsamer und unvollständig. Hiezu kommt noch die schwierige Trennung von Phosphor, so dass der zuerst angegebene Weg zu empfehlen ist, zumal der grösste Theil der HJ durch Abdestilliren im Vacuum zurückgewonnen wird. Nach dem Abtreiben der Säure hinterbleibt eine zähe, amorphe, durch abgeschiedenes Jod dunkelbraun gefärbte Masse. Diese wird mit heissem Wasser verrührt und mit saurem schwefligsauren Natron entfärbt. Beim Erkalten fallen gelbe Schüppchen in reichlicher Menge aus, welche sich als das Sulfat des Spaltungskörpers herausstellten.

Zur Abscheidung der freien Base wurde das Sulfat aus siedendem Wasser — es löst 1 *l* ungefähr 3 *g* — zweimal umkrystallisirt, neuerdings gelöst und mit Soda neutralisirt. Die Base fällt sofort und nahezu vollständig in gut ausgebildeten Prismen aus. Diese Art der Fällung wurde gewählt, weil der Körper aus concentrirten sauren Lösungen durch Alkali stets als amorphe Gallerte abgeschieden wird und erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade oder nach tagelangem Stehen in die krystallinische Form übergeht. Im Wasser ist der Körper sehr schwer löslich, da es siedend im Liter kaum 1 *g* aufnimmt. Nur für die Analyse wurde aus Wasser umkrystallirt und die Base hiebei in feinen, weissen Nadeln erhalten. Diese sind in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und deren Mischungen so gut wie nicht löslich, dagegen leicht in Säuren und Alkalien, aus letzteren durch CO_2 wieder abzuscheiden. Der Körper ist luftbeständig, über 270° C. erhitzt, zersetzt er sich, ohne zu schmelzen. Das salzsaure Salz gibt in Wasser gelöst mit wenig Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Die Chininreaction mit Cl-Wasser und überschüssigem Ammoniak tritt auch hier ein.

Die Verbrennung der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 0·2016 *g* lieferten 0·4572 *g* CO_2 und 0·1179 *g* H_2O.

II. 0·2009 *g* lieferten 0·4561 *g* CO_2 und 0·1186 *g* H_2O.

III. 0·2967 *g* lieferten 22·2 cm^3 N bei 21° und 726 *mm* B.

Digitized by Google

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4+H_2O$
	I	II	III	
C	61·92	61·84	—	62·42
H	6·55	6·49	—	6·36
N	—	—	8·11	8·09

Eine Trocknung der Base bei 120° ergab 4·65% gegen theoretische 5·20% Wasser.

Zur weiteren Charakterisirung des Körpers, den ich Chitenol nenne, wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Das Sulfat. Dasselbe krystallisirt aus den schwefelsauren Lösungen des Spaltungskörpers in feinen, hellgelb gefärbten Blättchen aus. Es ist wie erwähnt, in siedendem Wasser ungefähr dreimal so leicht löslich als die freie Base, in kaltem sehr wenig. Die Krystalle sind recht luftbeständig, verlieren jedoch im Vacuum sehr langsam an Krystallwassser. Bei der Bestimmung desselben wurde erst nach mehrstündigem Erhitzen bei 120° constantes Gewicht erhalten.

Zur Analyse wurde lufttrockene Substanz verwendet.

I. 0·2620 *g* gaben 0·4655 *g* CO_2 und 0·1311 *g* H_2O.
II. 0·3564 *g* gaben 0·1876 *g* $BaSO_4$.
III. 0·9704 *g* gaben 0·0316 *g* H_2O bei 120°.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$, H_2O, H_2SO_4
C	48·43	48·64
H	5·53	5·40
H_2SO_4	22·13	22·07
H_2O	3·26	4·05

Das Chlorhydrat des Chitenols ist in Wasser sehr leicht löslich und am besten derart zur Krystallisation zu bringen, dass man die concentrirte salzsaure Lösung der Base in Wasser mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure versetzt und die Verdunstung der Säure möglichst verzögert. Nach längerem Stehen erscheinen hübsche kleine Tafeln, welche sich zu Drusen aneinanderlagern. Es wird von der Mutterlauge durch

Digitized by Google

Glaswolle abgegossen, mit concentrirter Salzsäure nachgewaschen, gut abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Einmal trocken, sind die Krystalle recht gut luftbeständig und wurden auch derart zur Analyse verwendet.

I. 0·1923 *g* gaben 0·3601 *g* CO_2 und 0·1011 *g* H_2O.
II. 0·2825 *g* gaben 0·5308 *g* CO_2 und 0·1589 *g* H_2O.
III. 0·2536 *g* gaben 0·1707 *g* AgCl.
IV. 0·1813 *g* gaben 0·1263 *g* AgCl.
V. 0·1797 *g* gaben 0·1241 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4, 2HCl+H_2O$
	I	II	III	IV	V	
C	51·06	51·22	—	—	—	51·55
H	5·82	6·22	—	—	—	5·72
Cl	—	—	16·68	17·26	17·19	16·94

Das Chloroplatinat wurde erhalten beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Die Menge des letzteren war so berechnet, dass auf ein Molekül Base etwas mehr als 1 Molekül Platinchlorid entfiel. Der Zusatz des Platinchlorides geschah zur warmen Lösung der Base und krystallisirte das Doppelsalz beim Erkalten in hübschen, gelben Prismen aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Hiebei wurde bald constantes Gewicht erhalten und zeigte eine Probe durch 2 Stunden bei 100° im Trockenschrank keine Gewichtsabnahme. Da die Analyse etwas hohe Zahlen für Platin ergab, wurde auch das Product einer zweiten Darstellung analysirt, jedoch dieselben Resultate gefunden. Danach ist das Chloroplatinat nach der empirischen Formel $(C_{18}H_{20}N_2O_4)_2 . 2HCl . H_2PtCl_6$ zusammengesetzt.

I. 0·2082 *g* gaben 0·2863 *g* CO_2, 0·0682 *g* H_2O und 0·0371 *g* Pt.
II. 0·2538 *g* gaben 0·3480 *g* CO_2, 0·0864 *g* H_2O und 0·0455 *g* Pt.
III. 0·2609 *g* gaben 0·3590 *g* CO_2, 0·0938 *g* H_2O und 0·0464 *g* Pt.
IV. 0·1329 *g* gaben 0·1390 *g* AgCl.
V. 0·2363 *g* gaben 0·2410 *g* AgCl.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $(C_{18}H_{20}N_2O_4)_2.2\,HCl.H_2PtCl_6$
	I	II	III	IV	V	
C	37·51	37·39	37·52	—	—	37·96
H	3·63	3·78	3·99	—	—	3·86
Pt	17·82	17·92	17·78	—	—	17·04
Cl	—	—	—	25·80	25·22	24·95

Ein einheitlich zusammengesetztes Goldsalz konnte ich nicht erhalten. Die Producte variirten schon ausserordentlich je nachdem *a*) die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt wurde, oder *b*) in die Lösung des Goldchlorides die salzsaure Lösung der Base eingegossen wurde. In beiden Fällen wurden kleine, gelbgefärbte Prismen erhalten, welche abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Die Analyse der lufttrockenen Substanzen ergab Zahlen, welche zwischen Salze mit einem oder zwei Atomen Gold pro Molekül fielen.

a) 0·2506 *g* gaben 0·2206 *g* CO_2, 0·0701 *g* H_2O und 0 0852 *g* Au.
b) 0·1914 *g* gaben 0·1429 *g* CO_2, 0·0487 *g* H_2O und 0·0722 *g* Au.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	a	*b*	$C_{18}H_{20}N_2O_4\,2\,HCl\,AuCl_3$	$C_{18}H_{20}N_2O_4(HAuCl_4)_2$
C	24·01	20·34	30·96	21·47
H	3·10	2·82	3·15	2·18
Au	34·00	37·72	28·10	38·96

Oxydation des Spaltungskörpers.

Das Chitenin ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. Mit derselben Menge Kaliumpermanganat behandelt, die bei seiner Darstellung verbraucht wird, bleibt es grösstentheils unverändert. Es war wahrscheinlich, dass das oben be-

Digitized by Google

schriebene Chitenol, das im Chinolinring anstatt der Methoxylgruppe die Hydroxylgruppe enthält, leichter oxydabel ist und dass als Oxydationsproduct eine Säure entsteht, die zum Chitenol in analogen Beziehungen steht, wie die Chinolinsäure ($\alpha\beta$-Dicarbonsäure des Pyridins) zum Chinolin.

5 *g* Base mit 16 cm^3 10% Kalilauge und unter Kühlen unter 10° mit Chamäleon vermischt, entfärbten 4procentige Kaliumpermanganatlösung energisch. Als 300 cm^3 zugefügt waren (entsprechend 8 Atomen Sauerstoff), wurde die Entfärbung auffallend träge, es schien also, dass die gemachte Vermuthung eingetreten wäre.

Der abgeschiedene Braunstein enthält, wie durch Lösen in schwefliger Säure und entsprechend weitere Untersuchung sich herausstellte, so gut wie keine organische Substanz. Die Oxydationsproducte befinden sich demnach in dem dunkelrothgelben Filtrate.

Da aus diesem weder durch Äther, noch durch Wasserdampf aus saurer, wie alkalischer Lösung irgend eine nennenswerthe Abscheidung zu erzielen und alle Versuche, krystallisirte Producte abzuscheiden, ebenfalls erfolglos waren, habe ich aus ihm Kalksalze in folgender Weise dargestellt.

Die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung wurde mit Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das gelbrothe Filtrat dann anhaltend mit Calciumcarbonat gekocht. Der geringe Rückstand bestand vorzugsweise aus Calciumcarbonat, dem eine Spur einer Pyridincarbonsäure beigemischt sein dürfte, wie der beim Erhitzen auftretende Geruch vermuthen lässt. Das in Wasser leicht lösliche Kalksalz wurde mit Alkohol als amorphe, lichtbräunliche Fällung erhalten, die durch systematisches Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol in einen in Wasser unlöslichen Antheil (untergeordnet) und einen leicht löslichen (Hauptmenge) zerfiel.

Bei einer anderen Oxydation habe ich die oxydirte Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt, ungefähr die berechnete Menge Calciumacetat zugefügt, mit Alkohol gefällt und beim Wiederauflösen des Niederschlages, Fällen mit Alkohol etc. ganz dieselben Erscheinungen wahrgenommen.

Digitized by Google

Da es ebenso wenig gelungen ist, die in den zwei Kalksalzen auftretende Säure in krystallisirte Form zu bringen, noch besser charakterisirte Salze darzustellen, musste ich mich mit der Analyse des Kalksalzes begnügen. Zu diesem Zwecke ist das in Wasser leicht lösliche Salz durch systematisches Fällen mit Alkohol in verschiedenen Fractionen zerlegt worden.

Das in Wasser unlösliche Salz enthielt bei 100° getrocknet:

C	35·69
H	2·36
Ca	16·59

Das in Wasser leicht lösliche Salz gab in einer Versuchsreihe durch umständliche systematische Trennung in vier Antheile getrennt und bei 100° getrocknet:

C	40·04	40·54	40·26	42·25
H	3·45	2·65	3·02	4·10
Ca	13·75	13·83	13 46	12·36
N	5·43	—	—	—

Ähnliche Zahlen erhielt ich in anderen Analysenreihen.

Es lässt sich aber trotzdem keine irgendwie wahrscheinliche Formel rechnen; nur soviel kann mit Sicherheit behauptet werden, dass bei der Entstehung des Oxydationsproductes noch andere Veränderungen als die Sprengung des Benzolringes des Chinolinrestes vor sich gegangen sein müssen, wenn eine solche überhaupt eingetreten ist; denn am allernächsten kommen die Zahlen jenen, die sich für $C_{17}H_{18}Ca_2N_2O_{13}$ rechnen. Versuche, aus den Kalksalzen durch andere Processe, so durch Reduction mit Natriumamalgam, fassbare Umwandlungsproducte zu erhalten, verliefen auch negativ.

Als positive Resultate der beschriebenen Untersuchungen lässt sich hervorheben, dass das Chitenin sich mit Alkohol und Salzsäure esterificiren lässt, als wäre es eine Säure.

Mit Benzoylchlorid lässt sich ebenso wie mit Acetylchlorid bloss ein Wasserstoffatom ersetzen, was sehr auffallend ist; denn da schon das Chinin, dem Phenolcharakter abgeht, ein Acetyl aufzunehmen vermag, sollte man erwarten, dass in das Chitenin, das Phenolcharakter gewonnen hat, mehr als ein

Digitized by Google

Acetyl eintreten könnte. Dieser auffallenden Thatsache steht parallel, dass der Chiteninäther mit Benzoylchlorid behandelt, kein Benzoyläthylchitenin gibt, sondern in das Benzoylchitenin übergeht.

Wieso sich dagegen erklären lässt, dass Essigsäureanhydrid ein Derivat gibt, von dem schon die leichte Löslichkeit in Wasser bemerkenswerth ist und das nach der Analyse mehr als ein Acetyl enthält, vermag ich nicht aufzuklären. Charakteristisch für das Chitenin ist ferner, dass es ein Jodwasserstoffadditionsproduct nicht zu liefern vermag, das aus Chinin und anderen Chinaalkaloiden so leicht entsteht.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen

von

Hugo Schrötter.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1893.)

Unter Albumosen und Peptonen versteht man bekanntermassen die Zwischen- und Endproducte der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Fermente, insofern dieselben noch wahre Eiweisskörper sind und auch nicht zu den Acid- oder Alkalialbuminaten gehören. Als unterscheidendes Merkmal und Mittel zur Trennung der Albumosen von den Peptonen nimmt man allgemein auf Kühne's Vorschlag das Verhalten gegen Ammoniumsulfat an und nennt jene Verdauungsproducte, die beim Sättigen der Lösung mit krystallisirtem Ammoniumsulfat abgeschieden werden, Albumosen, diejenigen, die in Lösung bleiben, echte Peptone. Ferner unterscheidet man mit Rücksicht auf die verschiedene Löslichkeit in Wasser und Fällbarkeit mit Kochsalz verschiedene Arten von Albumosen, wie Dys-, Hetero-, Prot- und Deuteroalbumose. Dieselben wurden aus dem Albumosengemenge, wie ein solches als »Pepton Witte« in den Handel gebracht wird, durch Fällen mit Kochsalz und nachfolgendes Dialysiren isolirt und stellten amorphe Massen dar, die an sich wenig Kriterien der Reinheit und Einheitlichkeit boten.

Da es mir nun bei Gelegenheit anderweitiger Versuche gelungen ist, aus dem genannten Witte'schen Pepton einen Körper auf verhältnissmässig einfache Weise zu isoliren, der zwar allen Reactionen nach den Albumosen zuzuzählen ist, sich aber durch verschiedene wichtige Eigenschaften von den dargestellten unterscheidet und besser charakterisirt und ein-

Digitized by Google

heitlich erscheint, will ich über die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers kurz berichten.

Vorgreifend möchte ich gleich an dieser Stelle hervorheben, dass die von mir dargestellte Albumose alkohollöslich und daraus umkrystallisirbar, mikrokrystallinisch, säurefrei und so viel wie aschefrei ist und ein constant zusammengesetztes Chlorhydrat bildet; seine Zusammensetzung stimmt gut mit der der bekannten Albumosen.

Darstellung und Eigenschaften der alkohollöslichen mikrokrystallinischen Albumose.

Zur Darstellung einer grösseren Menge obigen Körpers habe ich nach verschiedenen Versuchen schliesslich folgendes Verfahren als das zweckmässigste befunden:

Je 100 *g* Pepton Witte wurden unter Rückfluss wiederholt mit nahezu absolutem Methylalkohol ausgekocht, um etwaige in Alkohol lösliche Beimengungen zu entfernen. Es gingen in der That bis zu 8% in Lösung.[1]

Das so extrahirte Albumosengemenge wurde nun in Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure gelöst, hierauf 200 *g* Zinkstaub und portionenweise gegen 300 *g* Schwefelsäure zugesetzt. Die Operation muss in einem sehr grossen Glaskolben vorgenommen werden, da die Flüssigkeit sehr stark schäumt. Es wurde dann einen Tag stehen gelassen und während dieser Zeit die Reaction durch im Ganzen vierstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Hierauf wurde von dem ungelösten Zink abfiltrirt und die schwach hellgelb gefärbte Lösung mit so viel Ätzbaryt versetzt, dass sie deutlich alkalisch reagirte und freier Baryt in Lösung war. Es wurde dann von dem Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Zinkoxyd abfiltrirt, möglichst ausgewaschen und abgepresst und in das Filtrat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet; hierauf wurde eingeengt, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt, bis

[1] Aus der eingeengten Lösung schied Äther einen eiweissartigen Körper ab, der aber stark chlor- und aschehaltig war und desshalb nicht weiter untersucht wurde.

Digitized by Google

zur Syrupconsistenz eingedampft und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zu einer trockenen Masse eingedunstet.

Die gelbliche, sehr hygroskopische Masse wurde nun mit Methylalkohol wiederholt in der Wärme extrahirt, so lange noch etwas in Lösung ging, die vereinigten methylalkoholischen Lösungen erkalten gelassen und vom Ungelösten abgesaugt; es ging etwa ein Drittel der ganzen Masse in Lösung. Die Lösung wurde hierauf durch Destillation stark eingeengt und mit absolutem Äther gefällt. Die so dargestellte Albumose schied sich hiebei in weissen Flocken ab, die alsbald dichtere Structur annahmen; sie wurde rasch abgesaugt, mit Äther gewaschen und gleich in das Vacuum über Schwefelsäure gestellt, da sie sonst zu einer gelben halbflüssigen Masse zerfliesst. Im trockenen Zustande verändert sie sich nicht.[1] Anfangs wurde dieselbe in der Weise weiter gereinigt, dass sie so oft in kaltem Methylalkohol gelöst und mit Äther gefällt wurde, bis ein in Methylalkohol vollkommen lösliches Product resultirte. Jedoch trotz dieses oftmaligen Umlösens und Fällens mit Äther, das immer mit grossem Substanzverlust verbunden war, ja als selbst in absolutem Äthylalkohol zweimal gelöst und wieder gefällt wurde, war die so gereinigte Albumose noch immer stark aschehältig (der Aschegehalt betrug bis 5%) Die Asche bestand hauptsächlich aus Chlorbaryum, kohlensaurem und wenig schwefelsaurem Baryt. (Die Analysen dieser so gereinigten Albumose folgen unten in der Zusammenstellung sämmtlicher analytischer Resultate.)

Um nun den Körper möglichst aschefrei zu erhalten, habe ich den Gang eingeschlagen, den C. Paal[2] zur Darstellung seines reinen Peptons aus Glutin beschreibt. Es wurde demgemäss die aus der eingeengten methylalkoholischen Lösung mit Äther gefällte und abgesaugte Albumose mit wenig absolutem Äthylalkohol übergossen und wiederholt mit circa 15% absolutalkoholischer Salzsäure einige Zeit bei 40—60° digerirt, wobei sich der grössere Theil löste, vom ungelösten abfiltrirt,

[1] Die alkoholische ätherische Lösung enthielt nur sehr geringe Mengen organischer Substanz, die nicht untersucht wurde.

[2] C. Paal, Über Peptonsalze des Glutins. Ber. der Deutschen chem. Ges., XXV, S. 1202.

Digitized by Google

die gelb gefärbte Lösung hierauf durch Destillation im Vacuum stark eingeengt, mit absolutem Äther gefällt, die Fällung rasch abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet, da das Salz noch hygroskopischer ist als die Albumose. Das so dargestellte Chlorhydrat glich in seinen Eigenschaften vollkommen den von Paal (l. c.) dargestellten Chlorhydraten des Glutinpeptons und wurde nach mehrmaligem Umlösen und Fällen schliesslich zur Analyse aus der äthylalkoholischen Lösung mit Äther in drei Fractionen gefällt. (Die Analysen siehe unten.) Hierbei zeigte sich das von den Paal'schen Chlorhydraten völlig abweichende Verhalten, dass alle drei Fractionen fast denselben Chlorgehalt zeigten (im Mittel 10·8% HCl), während der Salzsäuregehalt der genannten Glutinpeptonchlorhydrate von 10 bis 18% steigt. Übereinstimmend mit Paal's Beobachtung zeigte besonders die letzte Fraction höhere Kohlenstoffzahlen, was, wie Paal bei den Peptonen nachgewiesen, wohl seinen Grund in theilweiser Esterificirung beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure hat. Auch die Einheitlichkeit der daraus dargestellten freien Albumose (siehe unten) spricht dafür.

Da ich nun das Chlorhydrat als einheitlich zu betrachten berechtigt war, wurden alle Fractionen vereinigt in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbersulfat versetzt, so dass freies Silber in der Lösung nachweisbar war, nach dem Abfiltriren das Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt, die filtrirte Lösung des Sulfates vom Schwefelwasserstoff befreit und nun die Schwefelsäure mit reinem chlorfreien Ätzbaryt genau ausgefällt. Die so erhaltene Lösung der freien Albumose wurde nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts anfangs im Wasserbade, schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die so gereinigte Albumose enthielt nur mehr 0·2—0·4% Asche und war chlorfrei. Um mich zu überzeugen, ob dieselbe einheitlich sei, wurde ein Theil derselben mit einer zur Lösung ungenügenden Menge siedenden Methylalkohols behandelt, worin sich der grösste Theil löste, während ein Theil als halbfeste Masse ungelöst blieb. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten ein feines, weisses, krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet wurde. Aus dem Filtrat wurde schliesslich

Digitized by Google

das in Lösung Gebliebene mit Äther gefällt. Sowohl die ungelöste, wie auch die beiden gelösten Fractionen zeigten nun (siehe unten die Zusammenstellung) sowohl untereinander, wie auch mit der gar nicht mit Alkohol behandelten Albumose aus dem Chlorhydrate dieselbe Zusammensetzung, wesshalb ich wohl berechtigt bin, dieselbe als einheitlich anzusehen.

Was die Eigenschaften dieser so dargestellten Albumose anbelangt, ist Folgendes hervorzuheben: Dieselbe bildet ein weisses bis gelblich gefärbtes Pulver, das sehr hygroskopisch ist. Der im Vacuum getrocknete Körper gibt die letzten Reste Wasser nur sehr schwer bei 100° ab und zeigt unter dem Mikroskop eine krystallinische Structur; auf dem Objectgläschen mit absolutem Alkohol zusammengebracht, verliert er sie aber alsbald und bildet gelbe Kügelchen. In Wasser löst er sich leicht, auch in kaltem und warmem Methylalkohol, in Äthylalkohol besonders in der Kälte schwer. Betreffs der Löslichkeit in Alkohol ist noch zu erwähnen, dass er sich viel leichter löst, wenn man ihn in kleinen Portionen in heissen Alkohol einträgt, da sich sonst ein Theil an den Boden des Kolbens ansetzt und indem er sich scheinbar mit einer veränderten Haut überzieht, welche die Berührung verhindert, nicht mehr in Lösung geht. Auch betreffs der Fällung ist zu erwähnen, dass die Albumose aus verdünnter alkoholischer Lösung durch Äther in Flocken gefällt wird, die alsbald krystallinisches Aussehen annehmen. Ist die Lösung concentrirt, so setzt sie sich als schmierige, halb erstarrte Masse an den Wänden fest. Die wässerige Lösung ist absolut frei von Salzsäure und Schwefelsäure, zeigt sehr schön die Biuretreaction mit dem für die Albumosen und Peptone charakteristischen Rothstich, gibt Fällungen mit Phosphorwolframsäure, Gerbsäure und Sublimatlösung. Mit Platinchlorid entsteht nur in concentrirter Lösung ein gallertartiger Niederschlag; mit Salpetersäure entsteht keine Fällung; beim Erwärmen wird die Lösung gelb; mit Ferrocyankalium und Essigsäure erscheint eine schwache flockige Fällung, mit Millon's Reagens tritt in der Kälte keine Fällung ein, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit roth und setzt mit der Zeit einen rothen Niederschlag ab. Durch krystallisirtes Ammonsulfat und auch

Digitized by Google

durch Kochsalz wird die Albumose in Flocken aus der Lösung abgeschieden.

Was endlich die Ausbeute betrifft, so kann man annehmen, dass die Albumose circa 15% des Ausgangsmaterials bildet, wenn ich auch wegen der grossen Verluste beim Reinigen nie mehr als 5—8% des reinsten Productes erhielt.

Um schliesslich nachzuweisen, ob die von mir erhaltene Albumose als ein hydrirtes Product aufzufassen ist, habe ich eine grössere Menge Pepton Witte unter denselben Bedingungen, nur mit Weglassung des Zinkstaubes, mit Schwefelsäure behandelt und mit Baryt gefällt. Auch hiebei erhielt ich eine alkohollösliche Albumose, die sich ganz gleich verhielt wie die obige, nur in viel geringerer Menge, etwa ein Drittel des Gewichtes. Diese Bildung macht die Auffassung, dass die beschriebene Albumose erst durch den nascenten Wasserstoff gebildet wurde, jedenfalls sehr unwahrscheinlich.

Anschliessend lasse ich die Analysen des Chlorhydrates und der freien Albumose zusammengestellt folgen.

Alle Procentzahlen sind auf aschefreie Substanz berechnet.

Chlorhydrate.

(Aus absolut alkoholischer Lösung mit Äther in drei Fractionen gefällt:)

	C	H	N	HCl[1]	S[2]
I. Fraction, Asche 2·6%	47·2	7·0	14·6	10·5	1·1
II. Fraction, Asche 1·8%	47·4	6·5	14·8	10·7	0·94
III. Fraction, Asche 1·6%	48·5	7·3	14·7	11·0	0·90

(Aus diesen Zahlen auf freie Albumose berechnet:)

I. Fraction	52·7	7·8	16·4	—	1·2
II. Fraction	53·0	7·2	16·6	—	1·05
III. Fraction	54·3	8·2	16·6	—	1·01

[1] Die Chlorbestimmung wurde durch Glühen mit Ätzkalk ausgeführt.

[2] Der Schwefel wurde durch Schmelzen mit 3 Theilen KOH und 7 Theilen KNO_3 im Silbertiegel bestimmt. Es ist diese Methode, trotzdem bei nicht sehr vorsichtigem Arbeiten leicht Verpuffungen und Herausschleudern von Substanz zu befürchten ist, nach den Angaben von Maly und Harnak, die ich auch bestätigen kann, bei den Eiweisskörpern die einzig brauchbare, da man nach der bequemeren Methode von Carius immer zu niedrige Zahlen erhält.

Digitized by Google

Freie Albumose. Aschegehalt 3—6%.

(Nur durch wiederholtes Umlösen in Alkohol und Fällen gereinigt und schliesslich aus äthylalkoholischer Lösung in drei Fractionen mit Äther gefällt.)

		C	H	N
Fraction I	Erste Darstellung	51·9	6·9	16·5
	Zweite Darstellung	52·0	7·2	
Fraction II	Erste Darstellung	52·0	7·1	15·8
	Zweite Darstellung	52·5	7·0	
Fraction III	Erste Darstellung	54·2	6·9	16·4
	Zweite Darstellung	53·2	7·7	

Freie Albumose.

(Aus dem Chlorhydrat mit Silbersulfat und Ätzbaryt bereitet:)

	C	H	N	S
Asche 0·26%	51·0	6·4	—	1·1

Dasselbe mit einer ungenügenden Menge heissen Methylalkohols behandelt:)

Fraction I (ungelöst)	50·5	6·4	—	—
Fraction II (beim Erkalten ausgefallen), Asche 0·43%	50·9	6·7	17·1	—
Fraction III (mit Äther gefällt), Asche 0·22%	50·7	6·6	16·8	—

Freie Albumose.

(Aus Chlorhydrat anderer Darstellung:)

	C	H	N	S
Asche 0·5%	51·3	7·0	16·5	—

Molecular gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode mit Beckmann's Apparat.

(Als Lösungsmittel Wasser Const. 19.)

Gewicht der freien Albumose	Gewicht des Lösungsmittels	Depression	Molecular-gewicht
0·9966	20·18	0·15	625
0·4620	19·92	0·075	587
1·0877		0·152	682
0·4622	26·17	0·052	649
0·7746		0·090	625
1·9143	19·91	0·277	659
3·0917		0·413	714

Digitized by Google

Darstellung und Eigenschaften der Benzoësäureester der Albumose.[1]

Behufs Darstellung dieser Ester nach dem bekannten Baum-Baumann'schen Verfahren habe ich die beschriebene Albumose in Wasser gelöst, das doppelte Gewicht Benzoylchlorid und die entsprechende Menge Natronlauge zugesetzt und stark durchgeschüttelt. Die Reaction tritt sehr rasch unter Erwärmung ein und alsbald scheidet sich eine weisse halbfeste Masse an den Wänden des Gefässes ab. Es ist bei der Benzoylirung hauptsächlich darauf zu achten, dass die Reaction schliesslich eine nur schwach alkalische ist, da sich das Reactionsproduct in Lauge leicht löst. Die weisse halbfeste Masse wurde nun mit Wasser so lange gewaschen, bis dasselbe keine Chlorreaction mehr zeigt, und dann mit warmem absoluten Alkohol übergossen, worin sie sich leicht und vollständig löst. Aus dieser Lösung wurde der Ester durch Äther wieder als halbfeste, an den Gefässwänden haftende Masse niedergeschlagen. Die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit wurde nun abgegossen, mit Äther nachgewaschen und das Kölbchen in das Vacuum über Schwefelsäure gestellt; nun trocknet das Reactionsproduct zu einem Pulver ein, das leicht abzukratzen ist. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich nun, dass dasselbe hauptsächlich aus drei Körpern besteht, die wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit verhältnissmässig leicht zu fassen sind. Löst man nämlich das Pulver in möglichst wenig heissem Alkohol und lässt erkalten, so scheidet sich reichlich ein weisser krystallinischer Körper ab, der schwefelhältig ist, und den ich mit $B\alpha$ bezeichnen will. Filtrirt man von $B\alpha$ ab und versetzt die Lösung mit überschüssigem Äther, so scheidet sich ein zweiter Ester ab, der dasselbe Aussehen hat, aber jedenfalls schwefelfrei ist, wiewohl ich ihn nie ganz schwefelfrei erhalten konnte, da selbst beim Zerstören des reinsten Productes mit Natrium und Ver-

[1] Ich habe schon vor einigen Jahren Benzoësäureester aus Witte's Pepton (Ber. der Deutsch. chem. Ges., XXII, 1950) dargestellt und beschrieben, doch waren dieselben, da ich von einem Gemenge ausging, auch unrein.

Digitized by Google

setzen der alkalischen Lösung mit Nitroprussidnatrium noch immer eine schwache Röthung bemerkbar war. Die Menge des Schwefels war aber so gering, dass ich bei einer quantitativen Bestimmung keinen Niederschlag von $BaSO_4$ erhielt. Ich bezeichne diesen Ester mit $B\beta$. Die Trennung von $B\alpha$ und $B\beta$ zur Analyse wurde in der Weise durchgeführt, dass dieselben wiederholt getrennt, mit kaltem absoluten Äthylalkohol übergossen wurden; das darin ungelöste $B\alpha$ wurde dann in heissem Alkohol gelöst und schied sich beim Erkalten wieder aus.

Die alkoholischen Laugen wurden eingeengt und durch Äther $B\beta$ gefällt. Doch trotz oftmaliger Wiederholung war die Trennung, wie erwähnt, nie vollkommen, da $B\beta$ immer einen sehr geringen Schwefelgehalt zeigte. (Die Analysen siehe unten.)

Die ätherisch-alkoholischen Laugen, die vereinigt wurden, hinterliessen nach dem Abdestilliren als Rückstand ein gelbes Öl, das beim Stehen in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrt, der mit einem dicken Öl durchsetzt ist.

Leider war die Trennung und Reinigung dieser Krystalle mit solchen Verlusten verbunden, dass ich eine genaue Untersuchung nicht ausführen konnte und es mir nur möglich war, festzustellen, dass dieser Ester in kleinen Nadeln krystallisirt, die leicht in Alkohol, schwerer in Äther löslich sind, schwefelfrei sind und bei 110—112° schmelzen; beim Verseifen mit KOH und nachfolgendem Ansäuern schied sich Benzoësäure ab, deren Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Was endlich die Ausbeute betrifft, so erhält man von Ba circa 35%, von $B\beta$ circa 48% des Ausgangsmaterials. Aschefrei konnte ich die Ester nicht erhalten, ja selbst die reinsten zur Analyse verwendeten enthielten 1·6—2·3% Asche, die hauptsächlich aus Chlornatrium bestand.

Alle Zahlen auf aschefreie Substanz berechnet.

$B\alpha$ (in kaltem Alkohol unlöslich):

	C	H	N	S
Asche 1·6%	60·8	6·0	12·55	0·9
	60·8	5·8	12·75	0·89

Digitized by Google

Bβ (in kaltem Alkohol löslich):

	C	H	N	S
Asche 2·3%	59·3	6·4	12·3	—
	59·9	6·3	—	—
	59·9	6·1	11·9	—

Bα gab beim Verseifen mit HCl im geschlossenen Rohr:

19·7% Benzoësäure[1]
19·7%.

Bβ gab beim Verseifen mit HCl im geschlossenen Rohr

17·5% Benzoësäure
18·6%.

Diese Beschreibung meiner Beobachtungen macht es wohl sehr wahrscheinlich, dass der von mir aus dem Pepton Witte isolirte Körper schon darin enthalten ist, und durch die beschriebenen Reactionen nur von seinen Begleitern, die verändert oder unverändert sich mit dem Gemenge von Baryumsulfat und Zinkoxyd abscheiden, getrennt wird. Ferner ist derselbe wohl zweifellos den Albumosen zuzuzählen, mit denen er alle Reactionen gemein hat und auch in der Zusammensetzung sehr gut übereinstimmt. Er würde seinem Verhalten nach der Protalbumose am nächsten stehen.

Für Protalbumose (Beilstein,
Handbuch, S. 1304 III)...C 50·5; H 6·8; N 17·0; S 1·07
Als Mittel meiner Analysen ...C 50·7; H 6·5; N 16·9; S 1·1

---

[1] Die Benzoësäurebestimmung habe ich ähnlich wie Pum (Monatshefte, XII, 438) beim Glycosaminbenzoat folgendermassen durchgeführt: Die gewogene Menge Substanz wurde mit der zehnfachen Menge einer gesättigten Benzoësäurelösung in rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre durch vier Stunden auf 100° erhitzt, dann einen Tag stehen gelassen, hierauf die abgeschiedene Benzoësäure auf einer Platte abgesaugt, mit gesättigter Benzoësäurelösung in verdünnter HCl und weiter mit einer solchen in Wasser bis zum Aufhören der Cl-Reaction gewaschen, schliesslich in Wasser gelöst und mit auf Benzoësäure gestellter Natronlauge und Phenolphtaleïn titrirt. Ein Controlversuch mit ursprünglicher Albumose gab keine Benzoësäure.

Digitized by Google

Als neue Eigenschaften und wodurch er sich von den bisher beschriebenen Albumosen unterscheidet, sind hervorzuheben, dass er reiner und einheitlicher erscheint, da er krystallinische Structur besitzt, constant zusammengesetzt ist und ein ebenso zusammengesetztes Chlorhydrat liefert, da er ferner säurefrei, so viel wie aschefrei ist und endlich alkohollöslich ist. Es ist gerade diese letzte Eigenschaft von besonderem Interesse, da in allen Lehrbüchern und Abhandlungen über Albumosen und Peptone als allgemeines Charakteristikon der freien Körper aufgeführt wird, dass dieselben durch Alkohol gefällt werden, respective darin unlöslich sind, was nach dem Verhalten der beschriebenen Albumose nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Den etwa möglichen Einwand, dass diese Albumose nur dadurch in alkoholische Lösung geht, dass sie sich beim Erwärmen mit Alkohol esterificirt, kann ich wohl dadurch entkräftigen, dass alle 3 mit Alkohol behandelten Fractionen sowohl untereinander, als auch mit dem während und nach der Reinigung gar nicht mit Alkohol behandelten, dieselbe Zusammensetzung haben. (Paal hat l. c. nachgewiesen, dass die esterificirten Peptonchlorhydrate beim Erwärmen mit Wasser wieder verseift werden).

Schwer zu erklären sind die aus der Depression des Gefrierpunktes ermittelten niederen Moleculargewichte, da, wenn man auch nur ein Atom Schwefel im Molecül annehmen würde, ein Moleculargewicht von über 2000 sich berechnen würde.[1] Jedenfalls kann doch ein Gehalt von $1 \cdot 1\%$ S bei $0 \cdot 2\%$ Asche nicht vernachlässigt werden. Man müsste rein annehmen, dass das Molecül in wässeriger Lösung dissociirt ist, etwa in Pepton und einen schwefelhaltigen Körper. Was endlich das eigenthümliche Verhalten bei der Benzoylirung anbelangt, wobei ein schwefelhaltiger und zwei schwefelfreie Ester entstehen, so könnte man

[1] A. Sabanejew (Ber. der Deutsch. chem. Ges., XXVI, 385) hat kürzlich auf kryoskopischem Wege bestimmte Moleculargewichte der Albumosen veröffentlicht, worin er der Protalbumose ein Moleculargewicht von 2400—2600, der Deuteroalbumose von 3200, dem Pepton von weniger als 400 zuspricht. Auf welche Weise er die Körper gereinigt und unter welchen Bedingungen er die Bestimmung ausgeführt hat, ist aus dem Referat nicht ersichtlich. Die Originalabhandlung steht mir nicht zur Verfügung.

Digitized by Google

dasselbe eventuell so erklären, dass ein Theil der Albumose in einen schwefelfreien Peptonester verwandelt wird, während der andere Theil als solcher benzoylirt wird. Ich muss jedoch hervorheben, dass ich diese Erklärung nur als etwa mögliche, durch Beobachtungen noch nicht gestützte anführe. Jedenfalls werde ich trachten aus meiner alkohollöslichen Albumose das Endproduct der Zersetzung durch Fermente, das echte Pepton darzustellen und zu untersuchen, ob es auch alkohollöslich ist und Benzonsäureäther von den Eigenschaften von $B\beta$ gibt.

Digitized by Google

Über einige Abkömmlinge der s-Disulfobenzoësäure (1:3:5)

von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität zu Innsbruck.

Von der von Barth und Senhofer[1] zuerst dargestellten und beschriebenen *s*-Disulfobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H).(SO_3H)$ (1:3:5) sind, wie es scheint, ausser den von den Entdeckern untersuchten Salzen keine weiteren Derivate bekannt geworden.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche hatten den Zweck, einige andere Abkömmlinge dieser Säure darzustellen.

Es war zu diesem Behufe nach der a. a. O. gegebenen Vorschrift eine grössere Menge des Kalisalzes der *s*-Disulfobenzoësäure dargestellt worden.

Ein Versuch zeigte, dass 0·893 *g* des bei 140° getrockneten Salzes 0·597 *g* K_2SO_4 lieferten.

Demnach:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3O_8S_2K_3$
K.....	29·97%	29·55%

Eine Probe der Substanz wurde mit der dreifachen Menge von Ätzkali im Silbertiegel geschmolzen. Dem Schmelzproduct entzog Äther nach dem Versetzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure eine Substanz, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in etwas gelblich gefärbten krystallinischen Krusten zurückblieb, und welche alle von Barth und Senhofer

[1] Ann. Chem. Pharm., 159, 217.

Digitized by Google

für ihre Dioxybenzoësäure angegebenen Reactionen zeigte. Ihre Lösung in Wasser war durch Bleizucker nicht fällbar; nach dem Zufügen von verdünnter Eisenchloridlösung entstand keine charakteristische Färbung; eine Probe der krystallisirten Säure löste sich in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit tiefrother Farbe auf, und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser schieden sich gelbgrüne Flocken ab (Anthrachrysonreaction). Der Schmelzpunkt der erhaltenen Dioxybenzoësäure liegt bei 225°. Jedoch bräunt sich die Substanz schon vor der Verflüssigung. Eine Probe der Säure zeigte beim Trocknen bei 100° einen Gewichtsverlust von 14·9%, was mit der für ein Molekül Krystallwasser berechneten Zahl von 14·91% übereinstimmt.

Das in solcher Weise geprüfte Kalisalz diente als Ausgangsmaterial für die im Folgenden erwähnten Versuche.

Trichlorid der *s*-Disulfobenzoësäure $C_7H_3O_5S_2Cl_3$.

Gewogene Mengen des bei 140° getrockneten Kalisalzes wurden mit wenig mehr als dem unter Zugrundelegung der Gleichung

$$C_7H_3O_8S_2K_3 + 3\,PCl_5 = C_7H_3O_5Cl_3 + 3\,POCl_3 + 3\,KCl$$

berechneten Gewichte von Phosphorpentachlorid durch Verreiben innig gemischt und in einer Retorte im Paraffinbade erhitzt. Bei einer Temperatur von etwa 100° zeigte das Zusammensinken und Feuchtwerden der bis dahin trockenen Mischung den Beginn der Einwirkung an. Dabei war immer zugleich eine mässige Salzsäureentwicklung zu beobachten. Durch langsame Steigerung der Temperatur, zuletzt bis ungefähr 150°, wurde das Phosphoroxychlorid möglichst entfernt und die erkaltete, wieder trocken gewordene Masse öfters mit reinem Benzol am Rückflusskühler ausgekocht. Die erste Extraction lieferte eine meist gelb, manchmal auch dunkler gefärbte Lösung, aus der sich beim Abkühlen mässig grosse (bis zu 0·5 *cm* Kantenlänge) farblose, stark lichtbrechende, ziemlich dicke, vierkantige und an den Enden schief abgeschnittene Prismen abschieden. Die späteren Auskochungen

Digitized by Google

gaben erst nach dem Abdestilliren eines Theiles des Benzols solche Krystalle.

Die Ausbeute an krystallisirter Substanz war jedoch nach diesem Verfahren nicht befriedigend (etwa 25—30% der theoretischen Menge). Günstigere Erfolge (50—55% der Theorie) wurden durch Einschliessen der Mischung von Kalisalz und Phosphorpentachlorid in Glasröhren und Erhitzen derselben in einem Bade von Amylalkohol erzielt. Beim Öffnen der erkalteten Röhre zeigte sich ein mässiger Druck, hauptsächlich herrührend von Salzsäuregas. Die mit Phosphoroxychlorid durchtränkte Masse wurde durch Erhitzen bis 120° und gleichzeitiges Durchsaugen eines trockenen Luftstromes davon befreit. Die weitere Behandlung war dann dieselbe wie früher.

Die aus dem Benzol sich abscheidenden Krystalle sind das Trichlorid der *s*-Disulfobenzoësäure, wie die Analysen beweisen.

Zu den weiteren Untersuchungen wurde ein durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigter Theil des erhaltenen Productes verwendet.

1. 0·358 *g* der 24 Stunden lang im Vacuum getrockneten Substanz ergaben nach ihrer Verbrennung 0·327 *g* CO_2 und 0·034 *g* H_2O.
2. 0·353 *g* des trockenen Körpers lieferten 0·4952 *g* $BaSO_4$.
3. 0·287 *g* der trockenen Substanz lieferten 0·3626 *g* AgCl.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_3S_2O_5Cl_3$
Procente	1	2	3	
C	24·91	—	—	24·89%
H	1·06	—	—	0·89%
S	—	19·27	—	18·96%
Cl.....	—	—	31·26	31·56%

Dadurch ist die Formel $C_7H_3S_2O_5Cl_3$ für die trockene Substanz bestätigt.

Digitized by Google

Untersucht man aber die frischen Krystalle, wie sie aus dem Benzol anschiessen, so zeigt sich, dass sie noch ein Molekül Benzol gebunden enthalten, wenn auch nicht sehr fest. Das Trichlorid ist demnach einer von den jetzt schon ziemlich zahlreichen bekannten Körpern, die mit Benzol krystallisiren.

1. 0·708 *g* der frischen, noch unverändert aussehenden Krystalle wogen nach mehrstündigem Verweilen unter der Glocke der Luftpumpe bei Zimmertemperatur noch 0·577 *g* und nahmen dann nicht mehr an Gewicht ab.
2. 0·787 *g* wogen nach 18 stündigem Verweilen im luftleeren Raume constant 0·638 *g*.
3. 0·626 *g* der frisch krystallisirten Substanz lieferten beim Verbrennen 0·852 *g* CO_2 und 0·125 *g* H_2O.

Daher:

Procente	Gefunden 1	2	3	Berechnet für $C_7H_3S_2O_5Cl_3+C_6H_6$
Verlust beim Trocknen	18·50	18·93	—	18·77%
C	—	—	37·12	37·55%
H	—	—	2·22	2·17%

Es kommt also dem frisch krystallisirten Trichlorid die Formel $C_7H_3S_2O_5Cl_3+C_6H_6$ zu.

Der Schmelzpunkt der benzolfreien Substanz wurde beim langsamen Erwärmen im Wasserbade zwischen 86·5° und 87·0° (uncorr.) liegend gefunden.

Das Trichlorid ist leicht löslich in warmem Benzol, weniger leicht in kaltem, löslich in vollkommen trockenem Äther, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform; unlöslich in Petroleumäther und in kaltem Wasser. Bei Behandlung mit heissem Wasser (wie auch bei längerer Einwirkung von kaltem) wird es zersetzt.

Die Rückstände, die nach der Extraction des Trichlorides aus dem Reactionsproduct noch übrig geblieben waren, lösten

Digitized by Google

sich in kaltem Wasser langsam, aber vollständig auf. Aus der mässig eingedampften Lösung schieden sich wohlausgebildete, gelblich gefärbte, etwas flachgedrückte Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren chlorfrei waren. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung erreichten die Krystalle eine Länge bis zu 4 *cm*.

Diese Substanz ist das einfach saure Kalisalz der *s*-Disulfobenzoësäure mit drei Molekülen Krystallwasser $C_7H_4O_8S_2K_2 + 3H_2O$.

1. 1·3834 *g* der lufttrockenen Substanz gaben nach vier Stunden lang fortgesetztem Erhitzen auf 100° einen Rückstand von 1·2015 *g* Gewicht, der auch beim Trocknen bei 140° keine Abnahme mehr zeigte.
2. 1·167 *g* der bei 140° getrockneten Substanz lieferten 0·5675 *g* K_2SO_4.
3. 0·586 *g* der bei 120° getrockneten Krystalle ergaben 0·7756 *g* $BaSO_4$.
4. 0·509 *g* der trockenen Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·433 *g* CO_2 und 0·075 *g* H_2O.

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_4S_2O_8K_2$	Berechnet für $C_7H_4S_2O_8K_2+3H_2O$
Procente	1	2	3	4		
H_2O	13·15	—	—	—	—	13·11%
C	—	—	—	23·20	23·46%	—
H	—	—	—	1·64	1·12%	—
S	—	—	18·18	—	17·88%	—
K	—	21·80	—	—	21·79%	—

Offenbar steht die Bildung dieses Salzes mit der so weit hinter der berechneten Menge zurückbleibenden Ausbeute an Trichlorid in engem Zusammenhange. Allein selbst bei Anwendung eines erheblichen Überschusses von Phosphorpentachlorid gelang es nicht, das Auftreten dieses Nebenproductes zu vermeiden.

Digitized by Google

Die bedeutende Krystallisationsfähigkeit des sauren Kalisalzes der *s*-Disulfobenzoësäure dürfte dasselbe geeignet machen zur Reindarstellung des neutralen Salzes.

Dichlorid der *s*-Disulfobenzoësäure $C_7H_4O_6S_2Cl_2$.

Durch Trocknen vom Benzol befreites, etwas zerriebenes Trichlorid blieb, mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur übergossen, mehrere (8—10) Tage stehen. Das Pulver schien äusserlich unverändert, aber das Wasser enthielt jetzt reichlich Salzsäure, während in den ersten Minuten keine nachzuweisen war.

Die saure Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen, bis die Chlorreaction im Filtrat nur noch schwach war. Das feuchte Pulver wurde dann auf Filtrirpapier ausgebreitet und bei Zimmertemperatur getrocknet. Es löste sich in siedendem Benzol auf, und beim Erkalten schied sich wieder ein weisses lockeres Pulver aus, das sich unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch zeigte. Es war ein Dichlorid der *s*-Disulfobenzoësäure: $C_7H_4O_6S_2Cl_2$,[1] wie aus folgenden Daten ersichtlich ist:

1. 0·249 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·2226 *g* AgCl.
2. 0·298 *g* des getrockneten Pulvers gaben bei der Verbrennung 0·290 *g* CO_2 und 0·047 *g* H_2O.
3. 0·223 *g* trockener Substanz lieferten 0·3246 *g* $BaSO_4$.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen war nur sehr gering und rührte offenbar bloss von Spuren von anhaftendem Benzol her.

---

[1] Ein ganz analoger Körper wird von Böttinger, Ann. Chem. Pharm., 191, 13 angeführt, nämlich das Monochlorid der Sulfoparabrombenzoësäure $C_7H_4BrO_4SCl$. Für dieses hat B. bewiesen, dass das Chloratom in Verbindung mit dem SO_2-rest ist, also: $C_7H_4BrO_2(SO_2Cl)$.

Digitized by Google

Es ergibt sich also:

Procente	Gefunden 1	2	3	Berechnet für $C_7H_4O_6S_2Cl_2$
C	—	26·54	—	26·33%
H	—	1·75	—	1·25%
Cl.....	22·12	—	—	22·26%
S.....	—	—	19·99	20·06%

Das Dichlorid ist löslich in Benzol, in Äther, Chloroform, Alkohol; nicht merklich löslich in Wasser. Indessen löst es sich sehr leicht in verdünnter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung, ebenso beim Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt, ein Verhalten, das zu erwarten war, da ja ein Säurehydroxyl vorhanden sein muss. Das Dichlorid schmilzbei 183° (uncorr.), jedoch lässt sich schon bei 180° ein Weicht werden beobachten.

Derselbe Körper bildet sich, wenn das Trichlorid mit gewöhnlichem (also etwas feuchtem) Äther am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde gekocht wird. In einem Falle wurde der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand aus Benzol umkrystallisirt und lieferte dann ein leichtes, weisses, krystallinisches Pulver, das einen Schmelzpunkt von 181° zeigte und beim Verbrennen folgende Resultate gab:

Aus 0·388 *g* der trockenen Substanz entstanden 0·369 *g* CO_2 und 0·057 *g* H_2O. Also:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4O_6S_2Cl_2$
C.....	25·94	26·33
H	1·63	1·25,

womit die Identität dieses Productes mit dem nach dem ersten Verfahren dargestellten Dichlorid festgestellt ist.

Amid der *s*-Disulfobenzoësäure $C_7H_9O_5S_2N_3$.

Trichlorid wurde in Benzol gelöst und trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Dabei schied sich bald ein weisses krystal-

Digitized by Google

linisches Pulver aus, so dass endlich die Masse breiartig wurde. Da ausserdem starke Erwärmung des Benzols zu beobachten war, so wurde die Reaction, um immer unter gleichen, fest bestimmten Verhältnissen zu arbeiten, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Das Krystallmehl wurde ausgepresst und getrocknet, dann durch Waschen mit kaltem Wasser vom beigemischten Chlorammonium befreit und das zurückbleibende leichte weisse Pulver aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich lange, dünne, glänzend weisse Nadeln aus, die unter dem Mikroskop den Eindruck vierseitiger Prismen machen.

Diese Krystalle sind das Triamid der *s*-Disulfobenzoësäure von der Formel $C_6H_3(CONH_2)(SO_2NH_2)_2$.

1. Aus 0·360 *g* der bei 100° getrockneten Substanz wurden bei der Verbrennung erhalten 0·397 *g* CO_2 und 0·105 *g* H_2O.
2. 0·292 *g* Substanz lieferten 0·4866 *g* $BaSO_4$.
3. 0·3335 *g* Substanz gaben soviel NH_3, dass 35·17 cm^3 zehntelnormaler Oxalsäure dadurch neutralisirt wurden.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_9O_5S_2N_3$
Procente	1	2	3	
C	30·08	—	—	30·11%
H	3·24	—	—	3·22%
S	—	22·89	—	22·94%
N	—	—	14·76	15·05%

Das Amid ist unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mässig leicht in kochendem. Warme concentrirte Essigsäure löst es ebenfalls und lässt es beim Erkalten wieder unverändert auskrystallisiren.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Amid, bevor es schmilzt. Bei 230° wurde das Auftreten von Ammoniakgas beobachtet, aber erst gegen 290° schmolz die inzwischen braun gewordene Substanz.

Digitized by Google

Trianilid der *s*-Disulfobenzoësäure $C_{25}H_{21}O_5S_2N_3$.

Eine gewogene Menge der Krystalle des Trichlorides wurde in Benzol gelöst und etwas mehr als die durch die Gleichung

$$C_7H_3O_5S_2Cl_3 + 6\,C_6H_5NH_2 = C_7H_3O_5S_2(C_6H_5NH)_3 + 3\,C_6H_5NH_2.HCl$$

geforderte Menge reinen Anilins zugesetzt. Es trat sofort eine Trübung ein, bedingt durch die Abscheidung eines krystallinischen, schwach gelblich gefärbten Pulvers. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete sich dann ein reichlicher Niederschlag. Das entstandene Product wurde abfiltrirt und durch Wasser das salzsaure Anilin entfernt. Die Ausbeute darf als sehr gut bezeichnet werden.

Zum Zwecke der Analyse wurde ein Theil der Substanz in warmem Eisessig gelöst und zuerst durch Erkaltenlassen des Lösungsmittels, dann aber rascher und vollständiger durch allmäliges Verdünnen mit Wasser zum Krystallisiren gebracht.

Das so erhaltene weisse, aus kleinen, aber doch mit freiem Auge deutlich sichtbaren Krystallen bestehende Pulver war, wie die Analysen beweisen, das Trianilid der *s*-Disulfobenzoësäure.

1. 0·252 *g* der durch Trocknen bei 100° von mechanisch anhaltender Feuchtigkeit befreiten Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·545 *g* CO_2 und 0·094 *g* H_2O.
2. Aus 0·307 *g* der trockenen Krystalle wurden 0·2776 *g* $BaSO_4$ erhalten.
3. 0·342 *g* lieferten so viel NH_3, dass dadurch 21·00 *cm*³ zehntelnormaler Oxalsäure neutralisirt wurden. Also:

	Gefunden			Berechnet für $C_{25}H_{21}O_5S_2N_3$
Procente	1	2	3	
C	58·98	—	—	59·17%
H	4·14	—	—	4·14%
S	—	12·42	—	12·62%
N	—	—	8·60	8·28%

Digitized by Google

Das Anilid schmilzt unzersetzt bei 222° (uncorr.). Es ist ausser in Eisessig auch löslich in siedendem Äthyl-, sowie in Amylalkohol und in Äther; unlöslich dagegen selbst in kochendem Wasser, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und in Petroleumäther.

Sulfooxybenzoësäure $C_7H_6O_6S$.

Barth und Senhofer haben die Beobachtung gemacht,[1] dass die Disulfobenzoësäure unter der Einwirkung von Ätzkali schon bei niedriger Temperatur, beim Kochen mit concentrirter Kalilauge einen Sulforest gegen Hydroxyl austauscht. Sie haben die Sache jedoch nicht weiter verfolgt, erwähnen aber die geringe Beständigkeit der so gebildeten Sulfooxybenzoësäure, die, wie aus dem Folgendem hervorgeht, selbst bei den Versuchen zur Darstellung mancher Salze zu Tage trat.

Zufriedenstellende Resultate wurden bei jener theilweisen Auslösung erzielt, wenn das fein zerriebene Kalisalz innig gemischt mit dem dreifachen Gewicht von Ätzkali in einem Ölbade unter Zusatz von so viel Wasser auf 160—165° erhitzt wurde, dass bei dieser Temperatur ein sehr dünnflüssiger Brei entstand. Nach einigen Stunden wurde das erkaltete Reactionsproduct mit wenig mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. So krystallisirt schon ein grosser Theil des Kalis als Sulfat aus. Zur übrigbleibenden Flüssigkeit wurde dann abermals so viel Schwefelsäure hinzugefügt, dass ein saures Kaliumsulfat entstehen musste, und hierauf zuerst durch Alkohol allein, endlich auch unter Zusatz von Äther der Rest des Kaliumsulfates entfernt. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Flüssigkeit, die natürlich noch reichlich Schwefelsäure neben der erwarteten Säure enthielt, wurde durch Erwärmen mit kohlensaurem Blei unter gleichzeitigem Zufügen von Wasser neutralisirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirendes Bleisalz ab. Nachdem dieses noch fünf- bis sechsmal umkrystallisirt worden war, wurde daraus mit Schwefelwasserstoff eine wässerige Lösung der freien Säure dargestellt. Aus dieser bildeten sich nach

[1] Ann. Chem. Pharm., 164, 124.

Digitized by Google

längerem Stehen über Schwefelsäure weisse Krusten, die sich unter dem Mikroskope als aus kleinen dünnen Nadeln zusammengesetzt zeigten. Stellenweise traten auch mit freiem Auge sichtbare Krystalle auf.

Diese Krystalle sind die freie Sulfooxybenzoësäure, wie die damit ausgeführten Analysen zeigten.

Eine directe Bestimmung des Wassergehaltes der krystallisirten Säure schien nicht durchführbar, da schon beim Trocknen bei 100° theilweise Zersetzung eintrat, so dass dann die Substanz in Wasser nicht mehr vollständig löslich war. Der gelöste Antheil gab ausserdem auf Zusatz von Chlorbaryum eine geringe Trübung.

Indessen lieferten die Analysen den Beweis, dass nach wochenlangem Verweilen der Substanz unter der evacuirten Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure noch ein Molekül Wasser in den Krystallen zurückgeblieben sei.

1. 0·3015 *g* der Substanz gaben bei der Verbrennung 0·398 *g* CO_2 und 0·097 *g* H_2O.
2. 0·428 *g* Substanz lieferten 0·4282 *g* $BaSO_4$.

Daraus folgt:

Gefunden			Berechnet für $C_7H_6SO_6+H_2O$
Procente	1	2	
C	36·00	—	35·59%
H	8·57	—	3·39%
S	—	13·73	13·56%

Die freie Säure ist hygroskopisch und zerfliesst an der Luft. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich; beide Lösungen reagiren stark sauer. Ihre wässerige Lösung zeigt mit Eisenchloridlösung eine geringe röthlichbraune Färbung, welche möglicherweise einer minimalen Verunreinigung mit isomeren Säuren (Kölle's[1] Sulfoparaoxybenzoësäure zeigt blutrothe,

[1] Ann. Chem. Pharm., 164, 150.

Digitized by Google

Senhofer's[1] Sulfometaoxybenzoësäure kirschrothe Färbung mit Eisenchlorid) ihre Entstehung verdankt.

Aus mässig verdünnter wässeriger Lösung ist sie nicht durch essigsaures Blei, wohl aber durch Bleiessig fällbar. Dabei bildet sich ein amorpher, weisser, flockiger Niederschlag.

Die Säure zersetzt sich lange, bevor sie zum Schmelzen kommt; bei ungefähr 120° beginnt sie weich und zugleich etwas braun zu werden, ist jedoch sogar bei 180° noch nicht flüssig.

Bleisalz. Das zur Darstellung der freien Säure benützte Bleisalz hat die Formel $C_7H_4SO_6Pb+3^1/_2H_2O$, wie folgende Daten zeigen:

1. 0·365 *g* des lufttrockenen Bleisalzes wogen nach dem Trocknen bei 155—160° noch 0·317 *g* und nahmen dann nicht weiter an Gewicht ab.
2. 0·270 *g* Substanz hatten nach dem Trocknen bei 155° noch ein Gewicht von 0·235 *g*.
3. 0·326 *g* wogen getrocknet noch 0·284 *g*.

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_4SO_6Pb+3^1/_2H_2O$
	I	II	III	
H_2O	13·15%	12·96%	12·88%	12·96%

Ferner:

1. 0·317 *g* trockenes Bleisalz lieferten beim Verbrennen 0·229 *g* CO_2 und 0·040 *g* H_2O.
2. 0·237 *g* Substanz gaben 0·1336 *g* $BaSO_4$.
3. Aus 0·284 *g* trockenen Salzes wurden 0·1616 *g* PbS erhalten.

	Gefunden			Berechnet für
Procente	1	2	3	$C_7H_4SO_6Pb$
C	19·70	—	—	19·86%
H	1·40	—	—	0·95%
S	—	7·74	—	7·57%
Pb	—	—	49·28	48·94%

[1] Ann. Chem. Pharm., 152, 102.

Digitized by Google

Das Bleisalz bildet haarfeine, weisse, seideglänzende, meist strahlenförmig von einem Punkte ausgehende, sehr lange (oft 1·5—2·0 *cm*), weiche Nadeln. Diese sind unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in kochendem. Schon bevor sie schmelzen zersetzen sie sich unter Braunfärbung.

Kalisalz, $C_7H_4SO_6K_2+3H_2O$. Das Kalisalz wurde dargestellt durch Neutralisiren der freien Säure mit Ätzkali. Die ausgeführten Analysen lieferten folgende Daten:

1. 0·259 *g* lufttrockenen Salzes hatten nach dreistündigem Trocknen bei 150° noch ein Gewicht von 0·219 *g* und verloren nichts mehr bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur.
2. 0·294 *g* Salz wogen nach dem Trocknen bei 150° noch 0·2485.

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_4SO_6K_2+3H_2O$
	1	2	
H_2O	15·44%	15·48%	15·52%

1. Aus 0·219 *g* vollständig trockenen Salzes wurden 0·231 *g* CO_2 und 0·028 *g* H_2O erhalten.
2. 0·278 *g* Salz gaben 0·166 *g* K_2SO_4.
3. 0·309 *g* des getrockneten Salzes lieferten 0·2476 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden			Berechnet für
Procente	1	2	3	$C_7H_4SO_6K_2$
C	28·77	—	—	28·57%
H	1·42	—	—	1·36%
S	—	—	11·01	10·88%
K	—	26·77	—	26·53%

Das Kalisalz krystallisirt in kleinen, derben, etwas flachgedrückten farblosen Prismen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, jedoch an der Luft nicht zerfliesslich; in Alkohol ist es unlöslich.

Es wurde sodann noch versucht, das Kupfersalz, das Silber- und das Barytsalz dieser Sulfooxybenzoësäure darzustellen

Digitized by Google

Allein obwohl namentlich die beiden letzteren Salze gut krystallisirten, gelang es doch nicht, bei ihrer Analyse Zahlen zu erhalten, die mit einfachen Formeln, wie man geneigt sein könnte, sie diesen Substanzen analog dem Blei- und Kalisalze beizulegen, in Einklang zu bringen waren. Die gefundenen Daten sprachen insgesammt für einen etwas grösseren Gehalt an Basis, als neutralen Salzen der Sulfooxybenzoësäure zukommt, selbst in den Fällen, wo die Krystallisationen aus Lösungen erfolgten, die überschüssige freie Säure enthielten. Einen ausreichenden Grund für dieses Verhalten gelang es bis jetzt nicht festzustellen, wenn auch vielleicht die an der freien Säure beobachtete Unbeständigkeit einen Fingerzeig für die Erklärung gibt.

Verschmilzt man das Kalisalz der Sulfobenzoësäure mit der dreifachen Menge von Ätzkali, so zeigt bei einer Temperatur von 250—260° das Vorhandensein grösserer Mengen von schwefeliger Säure in einer Probe der Schmelze an, dass die Auslösung auch der zweiten Sulfogruppe vor sich gegangen ist.

Nach dem Extrahiren der angesäuerten Schmelze mit Äther bleibt beim Verdunsten des letzteren Dioxybenzoësäure in reichlicher Ausbeute zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schon vollkommen rein erhalten wird und sich nach allen Reactionen als die Dioxybenzoësäure von Barth und Senhofer von der Stellung 1 : 3 : 5 erweist.

0·248 *g* der erhaltenen Krystalle wogen nach dem Trocknen bei 100° noch 0·211 *g*.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4+1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	14·92%	14·91%

Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 227°. Die Krystallform war dieselbe, wie die der *s*-Dioxybenzoësäure. Mit concentrirter Schwefelsäure wurde beim Erwärmen eine tiefrothe Lösung und beim Verdünnen mit Wasser die Anthrachrysonreaction erhalten. Damit ist zugleich über die Stellung der Hydroxyl- und Sulfogruppe zum Carboxyl in der beschriebenen Sulfooxybenzoësäure entschieden.

Digitized by Google

Nachtrag zur Abhandlung:

„Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure“[1]

von

Franz Schranzhofer.

Durch ein Versehen ist in obgenannter Arbeit, Sitzungsberichte der kais. Akademie, math.-naturw. Classe Bd. CII, Abth. II. b, S. 547, und Monatshefte Jahrgang XIV, Heft VIII, S. 525, der Krystallwassergehalt des l. c. beschriebenen neutralen Barytsalzes des Methylbetains der Papaverinsäure unerwähnt geblieben. Es ist daher nach der mitgetheilten percentischen Zusammensetzung des Salzes einzuschalten:

Das Salz krystallisirt mit 6 Molekülen Wasser.

0·2567 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 120° im Vacuum getrocknet 0·0294 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{28}N_2O_{14}Ba+6H_2O$
11·45	11·57

Die getrocknete Substanz erwies sich als sehr hygroskopisch.

[1] Monatshefte für Chemie, 1892, S. 521.

Digitized by Google

XXI. SITZUNG VOM 19. OCTOBER 1893.

Der Secretär legt das erschienene Heft III—VII (März bis Juli 1893) des 102. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Herr Oberbergrath Prof. Dr. Wilhelm Waagen in Wien dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien von dem diplom. Chemiker Herrn Carl Mangold, betitelt: »Die Dampfdrucke von Benzolkohlenwasserstoffen der homologen Reihe C_nH_{2n-6} und von Gemischen aus Benzol und Toluol«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung von Prof. Emanuel Czuber in Wien: »Über Curvensysteme und die zugehörigen Differentialgleichungen«.

Herr Prof. Dr. Anton Puchta in Czernowitz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Aufstellung eines neuen dreifach orthogonalen Flächensystems«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure«, von D. Milojkowič.

Digitized by Google

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Notiz über die zu einer Fundamentaldiscriminante gehörigen Bernoulli'schen Zahlen«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht folgende Mittheilung: »Über ein isomeres Monojodalkylderivat des Cinchonins«.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Wollzeile 15) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. IX. UND X. HEFT.

JAHRGANG 1893. — NOVEMBER UND DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TAFELN.)

WIEN, 1893.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 9. und 10. Heftes November und December 1893 des CII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XXII. Sitzung vom 2. November 1893: Übersicht 665

Milojković D., Über den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure 667

Seifert W., Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden. (I. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel.) [Preis: 30 kr. = 60 Pfg.] 675

Landau H., Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Bariums. (Mit 1 Tafel) 694

XXIII. Sitzung vom 9. November 1893: Übersicht 705

XXIV. Sitzung vom 16. November 1893: Übersicht 706

Přibram R., Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze 708

XXV. Sitzung vom 30. November 1893: Übersicht 715

Lieben Ad., Über Bestimmung von Ameisensäure. [Preis: 10 kr. = 20 Pfg.] 717

Kostanecki St., v. und *Tambor J.*, Synthese des Gentisins 726

Panics L., Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure . 734

XXVI. Sitzung vom 7. December 1893: Übersicht 745

XXVII. Sitzung vom 14. December 1893: Übersicht 747

Neumann G., Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang 749

Zellner J., Über einige Derivate der δ-Oxycapronsäure 751

König J., Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Barium- und Silbersalze. (Mit 1 Tafel) 759

Skraup Zd. H. und *Konek v. Norwall F.*, Über neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Äthyljodid 771

Smoluchowski Th., v., Über die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff 787

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. — kr. = 2 Mk. — Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXII. SITZUNG VOM 2. NOVEMBER 1893.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten übernimmt Herr Intendant Hofrath Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Im Auftrage seiner k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, wird von der Buchdruckerei Heinr. Mercy in Prag die Fortsetzung des Prachtwerkes »Die Liparischen Inseln«, II. Folge: »Salina« für die akadem. Bibliothek übermittelt.

Rector und Senat der kaiserl. russischen Universität zu Kasan laden die kaiserl. Akademie zur Theilnahme an der am 3. November l. J. bei dieser Universität stattfindenden Gedenkfeier des hundertjährigen Geburtstages ihres einstigen Rectors und Professors, des berühmten Geometers Nicolas Lobatschevsky, ein.

Herr Prof. Dr. Karl Rabl in Prag dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni bis Juli 1893) des 102. Bandes der Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine Abhandlung von Dr. Mathias Cantor in Tübingen: »Über die Zerstreuung der Elektricität durch das Licht«.

Herr Prof. Dr. M. Holl in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über das *Foramen caecum* des Schädels«.

Die Herren Oberlehrer Dr. J. Elster und H. Geitel vom herzogl. Gymnasium zu Wolfenbüttel übersenden eine Abhandlung: »Beobachtungen der normalen atmosphärischen Elektricität auf dem Sonnblick«.

Digitized by Google

Herr A. Kuwert in Wernsdorf (Ostpreussen) übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Passaliden«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die Entdeckung eines teleskopischen Kometen, welche Brooks in Geneva (N. Y.) in den Morgenstunden des 17. October gelungen ist.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Abhandlung von Dr. Theodor Pintner in Wien, betitelt: »Studien an Tetrarhynchen nebst Beobachtungen an anderen Bandwürmern. I. *Tetrarhynchus Smaridum* Pintner«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Abhandlung des Prof. Dr. Anton Jaworowski in Lemberg, betitelt: »Die Entwickelung der sogenannten Lungen bei den Arachniden und speciell bei *Trochosa singoriensis* Laxm.«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium von Horace Landau: »Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Bariums«.

Ferner überreicht Herr Hofrath Lieben eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien von dem Assistenten W. Seifert: »Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden« (I. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Erzherzog Ludwig Salvator, Die Liparischen Inseln. II. Salina. Prag, 1893; Folio.

Benko, Jerolim Freih. v., Die Reise S. M. Schiffes »Zriny« nach Ost-Asien 1890—1891. Verfasst auf Befehl des k. u. k. Reichs-Kriegsministeriums (Marine-Section). I. Lieferung: Die Ausreise von Pola über Suez, Aden, Colombo, Singapore nach Shanghai. (Mit einer Reiseskizze.) Wien, 1893; 8°.

Loewy, M., Recherches sur la détermination des constantes des clichés photographiques du Ciel. Paris, 1893; 4°.

Digitized by Google

Über den Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthylessigsäure

von

Dobroslav Milojković.

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1893.)

Die im hiesigen Laboratorium ermittelten Löslichkeitscurven der beiden in der Aufschrift genannten Salze[1] zeigen einen etwas auffallenden Verlauf, insofern jede derselben sich aus zwei Zweigen zusammensetzt, deren einer aufsteigt, der andere fällt. Herr Hofrath Lieben forderte mich auf zu untersuchen, ob diese Erscheinung vielleicht mit einer Änderung der Zusammensetzung, respective des Krystallwassergehaltes der beiden Salze zusammenhängt, so dass möglicherweise in beiden Fällen der aufsteigende Theil der Curve sich auf ein anderes Salz bezieht als der absteigende Theil, der dessen Fortsetzung bildet.

Es war dies umso wahrscheinlicher, als wenigstens für das eine der beiden Salze, nämlich das bernsteinsaure Calcium, eine alte Angabe von Fehling[2] vorliegt, wonach der beim Zusammenbringen von bernsteinsaurem Natrium und Chlorcalcium entstehende Salzniederschlag, wenn die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, 3 Moleküle, dagegen, wenn sie bei Siedehitze vorgenommen wird, 1 Molekül Wasser enthält.

---

[1] Für bernsteinsaures Calcium siehe Miczyński, Monatsheft für Chemie, 1886, S. 265. Für methyläthylessigsaures Calcium siehe Sedlitzky ebendaselbst 1887, S. 573.

[2] Annal. der Chemie und Pharm. 49. S. 165.

Digitized by Google

Bernsteinsaures Calcium.

Zur Darstellung des Salzes wurde reine Bernsteinsäure gelöst, mit reinem Kalk übersättigt, dann Kohlensäure durchgeleitet, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Um aus der so erhaltenen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle zu erhalten, wurde dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure bei etwa 20—22° der Verdunstung so lange überlassen, bis sich Krystalle ausgeschieden hatten, die dann abfiltrirt und zwischen Filterpapier abgepresst wurden. Diese Krystalle enthalten, wie die von Fehling in etwas anderer Weise dargestellten, 3 Moleküle Krystallwasser.

0·648 *g* des ausgepressten Salzes verloren bei 200° 0·165 *g* Wasser und lieferten beim Glühen 0·171 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+3H_2O$
Wasser.....	25·47	25·72
Calcium	18·9	19·05

Der grösste Theil des Krystallwassers (22·6% statt 25·5%) lässt sich übrigens schon bei 100°, wenngleich nur sehr langsam, austreiben, was gleichfalls mit Fehling's alten Angaben übereinstimmt.

Ein anderer Theil der obigen Salzlösung wurde bei 80—85° zur Abscheidung von Krystallen abgedampft. Die Krystalle wurden mit Hilfe eines erwärmten Filters rasch von der Mutterlauge getrennt, zwischen Filterpapier abgepresst und gewogen.

1·3055 *g* der bei 80—85° erhaltenen Krystalle verloren bei 160° noch nichts, gaben aber bei 200° 0·1415 *g* Wasser ab und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·42 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+H_2O$
Wasser	10·83	10·34
Calcium.....	22·98	22·99

Digitized by Google

Diese Krystalle zeigen also dieselbe Zusammensetzung, die Fehling für das in der Siedehitze gefällte Salz gefunden hat.

Für den Zweck der vorliegenden Untersuchung war es besonders wichtig festzustellen, ob genau unter den Umständen, wie sie bei Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen bestanden, das erste Salz leicht in das zweite, anderseits das zweite in das erste überzugehen vermag. Zu diesem Behufe wurden beide Salze einmal bei 23°, einmal bei 60° mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt. Das Ergebnis war, dass gleichviel, von welchem Salz man ausgeht, nach mehrstündigem Schütteln das am Boden liegende Salz bei 23° stets aus dem Salz + 3 Moleküle Wasser, bei 60° aus dem Salz + 1 Molekül Wasser besteht.

Das Salz + 3 Molekül Wasser, durch Verdunstung der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden wurde durch 3–4 Stunden mit etwas Wasser bei 23° in derselben Weise geschüttelt, wie es bei den Löslichkeitsbestimmungen stets geschehen ist. Dann wurde schnell abfiltrirt; die Krystalle wurden zwischen Filterpapier ausgepresst, gewogen und einer Wasser- und Calciumbestimmung unterworfen.

0·126 *g* des ausgepressten Salzes gaben bei 200° 0·032 *g* Wasser ab und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·034 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+3H_2O$
Wasser.....	25·4	25·72
Calcium.....	19·28	19·05

Nun wurde das Salz + 1 Molekül Wasser, das sich bei einer Temperatur von 80—85° ausgeschieden hatte, wie in vorstehendem Versuch bei 23° mit Wasser geschüttelt, dann das Salz abfiltrirt, ausgepresst und gewogen.

0·392 *g* ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·102 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 104 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+3H_2O$
Wasser	26·03	25·72
Calcium.....	19·1	19·05

Digitized by Google

Das Salz +3 Moleküle Wasser wurde bei 60° mit Wasser geschüttelt, dann auf ein (vorher auf 60° erwärmtes) Filter gebracht, zwischen Filterpapier ausgepresst und gewogen.

0·528 *g* ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·057 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·163 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+H_2O$
Wasser	10·71	10·34
Calcium	22·7	22·9

Endlich wurde bei 80—85° ausgeschiedenes Salz + 1 Molekül Wasser mit Wasser bei 60° durch vier Stunden geschüttelt, bei derselben Temperatur abfiltrirt, ausgepresst, gewogen und analysirt.

0·906 *g* ausgepresstes Salz gaben bei 200° 0·095 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·2925 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_4H_4O_4+H_2O$
Wasser	10·49	10·34
Calcium	22·7	22·9

Diese Versuche, deren einige wiederholt ausgeführt wurden, lassen keinen Zweifel übrig, dass der Wassergehalt des am Boden liegenden Salzes ein verschiedener ist, je nachdem bernsteinsaures Calcium mit Wasser, respective Salzlösung bei 23° oder bei 60° geschüttelt wird. Da nun die Löslichkeitscurve des bernsteinsauren Calciums bei ungefähr 30° einen Wendepunkt zeigt, so darf man es für sehr wahrscheinlich halten, dass sich der ansteigende Theil der Löslichkeitscurve, zwischen 0° und 30°, auf das Salz $CaC_4H_4O_4+3H_2O$, der fallende Theil der Curve, zwischen 30° und 80°, auf das Salz $CaC_4H_4O_4+H_2O$ bezieht.

Methyläthylessigsaures Calcium.

Für die Darstellung der Methyläthylessigsäure ging ich von der Methyläthylmalonsäure aus, die ich theils nach

Digitized by Google

Daimler's[1], theils nach Conrad und Bischoff's[2] Verfahren bereitete. Nach dem ersteren Verfahren wurde Zink und Malonsäureester in einen Kolben gebracht, und die berechnete Menge von Äthyljodid, später, nach Beendigung der ersten Reaction, die von Methyljodid allmälig eintropfen gelassen, während die Temperatur zuerst auf 90°, dann allmälig ansteigend, zuletzt auf 120—130° (Temperatur des Ölbades) erhalten wurde. Die Einwirkung ist, wie bekannt, von Gasentwicklung begleitet, die, wenn sie bei einer Temperatur von 90° beendet ist, sich bei stärkerem Erhitzen wieder einstellt. Nach Beendigung der Reactionen, von denen die zweite (mit Methyljodid) mehr Zeit in Anspruch nimmt als die erste, wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasserdampf destillirt. Das ölige Destillat wurde der fractionierten Destillation unterworfen, wobei der Methyläthylmalonsäureester bei 207—208° überging.

Bei Anwendung der Bereitungsweise von Conrad und Bischoff, die ich wegen der besseren Ausbeute, die sie mir geliefert hat, dem Daimlerischen Verfahren vorziehe, ist es zweckmässig, zuerst den Äthylmalonsäureester darzustellen, und diesen dann der Methylirung zu unterwerfen.

Der nach dem einen oder anderen Verfahren dargestellte Methyläthylmalonsäureester wurde durch Kalilauge verseift, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und darauf durch Chlorcalciumzusatz das schwerlösliche Calciumsalz ausgefällt. Die Reinigung dieses Calciumsalzes wird noch besonders durch den Umstand erleichtert, dass dasselbe sich beim Kochen seiner Lösung rasch ausscheidet. Die Reinheit des erhaltenen Salzes ergibt sich aus der folgenden Calciumbestimmung.

0·4345 *g* im Toluolbad getrocknetes methyläthylmalonsaures Calcium hinterliess beim heftigen Glühen 0·129 *g* Kalk = 0·094 *g* Calcium.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CaC_6H_8O_4$
Calcium	21·63	21·74

[1] Liebig's Anm. 249, S. 173.

[2] Liebig, Annal. 204, S. 146.

Digitized by Google

Aus dem Calciumsalz wurde durch Zerlegung mit verdünnter Salzsäure und Ausziehen mit Äther die freie Methyläthylmalonsäure gewonnen. Diese krystallinische Säure, am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 180° erhitzt, lieferte unter Abspaltung von Kohlensäure die Methyläthylessigsäure, die der Destillation unterworfen, bei 174—175° überging. Durch Digeriren der Säure mit Wasser und reinem kohlensauren Kalk wurde sie in Calciumsalz übergeführt.

Der Wassergehalt der Krystalle von methyläthylessigsaurem Calcium wird von Pagenstecher[1] und Sedlitzky[2] übereinstimmend auf 5 Moleküle angegeben. Wie die folgenden Versuche zeigen, wechselt der Wassergehalt der Krystalle je nach der Temperatur der gesättigten Lösung, die mit ihnen in Berührung steht, ähnlich wie es vorstehend beim bernsteinsauren Calcium nachgewiesen worden ist; nur hat sich herausgestellt, dass je nach der Temperatur die Krystalle des methyläthylessigsauren Calciums dreierlei Wassergehalt aufweisen können.

a) Krystalle bei 23—26° im Schoosse einer über Schwefelsäure stehenden im Vacuum abdunstenden Lösung ausgeschieden:

0·27 *g* der zwischen Filtrirpapier ausgepressten Krystalle verloren im Toluolbad erhitzt 0·049 *g* Wasser und hinterliessen bei heftigem Glühen 0·051 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$
Wasser	18·15	18·24
Calcium	13·48	13·51

b) Salz bei 85—90° aus der abdampfenden Flüssigkeit als gallertartige Masse ausgeschieden und zwischen Thonplatten von derselben Temperatur ausgepresst:

0·374 *g* dieses Salzes verloren beim Erhitzen im Toluolbad 0·026 *g* Wasser und hinterliessen beim Glühen 0·081 *g* Kalk.

[1] Liebig's Annal. 195, S. 119.

[2] Monatsh. für Chemie (1887) S. 573.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2+H_2O$
Wasser	6·94	6·92
Calcium.....	15·26	15·39

c) Krystalle, die sich bei 23—26° aus einer verdunstenden Lösung abgeschieden hatten, wurden zusammen mit der Mutterlauge im Schüttelapparat durch $4^1/_2$ Stunden bei 90° geschüttelt. Dann wurde bei derselben Temperatur rasch abfiltrirt und das auf dem Filter gesammelte gallertige Salz einmal zwischen Papier und warmen porösen Thonplatten (I), ein anderesmal unter Vermeidung der erwärmten Platten bloss zwischen Filterpapier (II) ausgepresst.

I. 0.494 *g* Salz gaben, im Toluolbad erhitzt, 0·034 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·105 *g* Kalk.

II. 0·5665 *g* Salz gaben im Toluolbad 0·041 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·1245 *g* Kalk = 0·0889 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2+H_2O$
	I.	II.	
Wasser	6·87	7·23	6·92
Calcium.....	15·18	15·05	15·39

Nachdem vorstehender Versuch ergeben hatte, dass das mit 3 Molekülen Wasser krystallisirende Salz durch Schütteln mit Lösung bei 90° sich in Salz mit 1 Molekül Wasser verwandelt, wurde nun umgekehrt ein bei 85—90° ausgeschiedenes Salz, das nur 1 Molekül Wasser enthält, zusammen mit Salzlösung bei circa 25° durch vier Stunden geschüttelt. Die Krystalle wurden dann abfiltrirt und zwischen Filterpapier ausgepresst.

0·228 *g* des ausgepressten Salzes gaben beim Trocknen im Toluolbad 0·042 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·043 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2+3H_2O$
Wasser	18·42	18·24
Calcium.....	13·47	13·51

Digitized by Google

Endlich wurde noch der Versuch gemacht, das bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Salz + 3 Moleküle Wasser mit Salzlösung bei 0° zu schütteln. Das Fläschchen mit Salz und Lösung wurde zu diesem Behufe in ein mit Eis gefülltes Gefäss fest verpackt und unter zeitweiliger Erneuerung des Eises durch drei Stunden geschüttelt. Dann wurde bei circa 0° rasch abfiltrirt; die Krystalle wurden zwischen Filterpapier ausgepresst und analysirt.

0·239 *g* der ausgepressten Krystalle gaben im Toluolbade 0·066 *g* Wasser ab und hinterliessen beim Glühen 0·04 *g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$
Wasser	27·61	27·11
Calcium	11·96	12·05

Aus den vorstehenden Versuchen folgt, dass das methyläthylessigsaure Calcium, je nachdem es in Berührung mit gesättigter Lösung bei 0°, bei 25° oder bei 90° steht, entweder 5 oder 3 oder 1 Molekül Krystallwasser bindet. Bei welcher Temperatur der Übergang von dem einen zum anderen Salz stattfindet, wurde nicht experimentell festgestellt. Doch scheint es, wenn man den Verlauf der Löslichkeitscurve in Betracht zieht, wahrscheinlich, dass der Übergang des Salzes + 3 Moleküle Wasser in das Salz + 1 Molekül Wasser sich bei ungefähr 40° vollzieht und dass der absteigende Theil der Curve sich auf letzteres Salz bezieht.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir noch, Herrn Hofrath Ad. Lieben, der mir stets mit Rath und That an die Hand ging, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden

(I. Mittheilung)

von

W. Seifert.

Aus dem Laboratorium der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Zu der vorliegenden Arbeit hatte mich ursprünglich der auf den Traubenbeeren amerikanischer Reben vorkommende Wachsüberzug angeregt und dies umsomehr, da über die nähere Zusammensetzung dieses Körpers gar keine Angaben in der Literatur zu finden sind. Auch der Eigenschaft und Zusammensetzung des Wachsüberzuges der Traubenbeeren unserer einheimischen Reben (*Vitis vinifera*) wurde noch wenig Aufmerksamkeit geschenkt, trotzdem diese Wachsüberzüge nach Angabe der Önologen den für manche Traubensorten charakteristischen Duft bilden und auch das Bouquet der Weine zu beeinflussen scheinen.

Es mag dieses wohl seinen Grund in den schwierigen Verhältnissen besitzen, unter denen diese Körper in genügender Menge rein zu erhalten sind. Leider war es auch mir unmöglich, grössere Mengen, welche für eine eingehende Untersuchung erforderlich sind, zu erhalten, und werde ich mich daher, was diese Körper anbelangt, nur auf die Anführung einiger Daten beschränken.

Bei den meisten Weinen aus Trauben amerikanischer Reben und deren Hybriden fällt ferner der Umstand auf, dass

Digitized by Google

dieselben, sobald sie auf den Traubenhülsen vergohren sind, einen mehr oder weniger starken, erdbeerartigen Geschmack, welchen die Amerikaner »Fuchsgeschmack« nennen, besitzen, während derselbe bei jenen Weinen, welche nicht auf den Hülsen vergohren sind, bedeutend abgeschwächt erscheint.

Es lag also auch in dieser Beziehung der Gedanke nahe, dass besondere Inhaltsstoffe der Fruchthaut den Geschmack dieser Weine merklich beeinflussen.

Nach den bisherigen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Traubenhülsen von *Vitis vinifera* bestehen dieselben nebst Wasser vornehmlich aus Cellulose, Eiweisskörpern, geringen Mengen Zuckers, humusartigen Substanzen, verschiedenen organischen Säuren, namentlich Gerbsäure, ferner aus Farbstoff, Weinstein und oxalsaurem Kalk.

Nach Husemann-Hilger[1] enthalten die Früchte, respective deren Saft an organischen Verbindungen: Dextrose, Lävulose, Inosit, Weinsäure, Traubensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Glycolsäure(?), Kohlensäure, Farbstoff, Spuren von Quercitrin, Quercetin und Gerbstoff nebst den allgemein verbreiteten Albuminaten.

Die chemische Zusammensetzung der Hülsen, respective der Früchte von amerikanischen Reben dürfte nur wenig von jener abweichen, welche die Früchte von *Vitis vinifera* zeigen; vorläufig fehlen jedoch eingehendere Untersuchungen und es ist dieses vielleicht ein Grund dafür, dass das relativ reichliche Vorhandensein des im Nachstehenden beschriebenen Körpers in den Traubenbeeren übersehen wurde. Dass derselbe auch in den Beeren von *Vitis vinifera* vorkommt, habe ich durch vorläufige Versuche, auf welche ich in der Folge noch zu sprechen komme, nachzuweisen versucht.[2]

---

[1] Die Pflanzenstoffe, 1884, S. 888.

[2] Über den Bau und die Zusammensetzung der Traubenbeeren von *Vitis vinifera* hat Schuler (önolog. Jahresberichte, 1880, S. 70) eingehende Studien gemacht. Nach demselben besteht die zwischen der Oberfläche und dem Adernetz der 9 äusseren Stränge liegende abziehbare Schichte, gewöhnlich »Hülse« genannt, aus einer 3—6 Mikromillimeter dicken Cutikula, auf der sich nach aussen kleine Körnchen Wachs, der Reif (Duft) der Beeren finden. Daran schliessen sich nach innen 7—13 Zellreihen tafelförmiger, starkwandiger Zellen.

Digitized by Google

Über das Verfahren, welches ich zur Gewinnung dieses Körpers und der Wachssubstanz eingeschlagen habe, hatte ich bereits in einer kurzen Notiz an anderer Stelle berichtet (siehe Zeitschrift für angewandte Chemie, 1892, Heft 14) und eine eingehendere Untersuchung dieser Körper in Aussicht gestellt. Danach hatte ich schon im Herbst des Jahres 1891 eine Anzahl amerikanischer Traubensorten zur Gewinnung obgenannter Körper verwendet, und zwar die Sorten: Elvira, Black july, Marion, Cunningham, Triumph, Othello, Huntingdon, Vialla, Herbemont, Pulliat, Senasqua, Jacquez und York-Madeira. Sämmtliche Sorten erscheinen als Kreuzungsproducte amerikanischer *Vitis*-Arten mit mehr oder weniger hervortretendem Labruska-, Riparia- oder Aestivalis-Charakter,[1] welche zum Theil bereits in den Jahren 1858 bis 1862 behufs Bekämpfung des Mehlthaues (*Oïdium Tuckeri*), sowie später wegen ihrer grösseren Widerstandsfähigkeit gegen die zuerst in Frankreich verheerend auftretende Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) nach Europa eingeführt und cultivirt wurden.

Im Herbst des Jahres 1892 habe ich gleichfalls eine Anzahl Traubensorten, und zwar York-Madeira, Cunningham, Huntingdon, Vialla und Marion zur Gewinnung des bereits erwähnten Körpers und der Wachssubstanz verwendet und verfuhr damit folgendermassen:

Die Beeren wurden, ohne sie zu verletzen, mit kleinen Scheeren von den Kämmen abgeschnitten und mit der Vorsicht, sie nicht zu zerdrücken, in Glasflaschen von 10—15 *l* Fassungsraum gebracht, sodann mit Chloroform übergossen und mehrere Tage der Einwirkung des Chloroform überlassen. Bei den Traubensorten vom Jahre 1891 befand sich das Chloroform

---

Die grösste Mannigfaltigkeit bezüglich des Zellinhaltes fand er bei der äusseren Schichte, dem Hautgewebe und den bis zum Adernetz reichenden äusseren, ablösbaren Zellen. Er fand darin Eiweissstoffe, Chlorophyll und dessen Zersetzungsproducte, Farbstoff, Gerbstoff, bouquetverleihende Stoffe, Zucker, Krystalle von Weinstein und oxalsaurem Kalk. Bezüglich der bouquetverleihenden Stoffe gelang es ihm nur bei Labruska in den drei ersten Zellenlagen, helle, in starker Kalilauge lösliche Kügelchen nachzuweisen.

[1] Siehe Babo-Mach, Weinbau, 1893, S. 230, sowie Foëx et Vialla, Ampelographie américaine; Montpellier, 1883, und Millardet, Espèces de vignes d'origine américaine, Paris, 1885.

Digitized by Google

8—10, bei jenen von 1892 bloss 2 Tage auf den Beeren, da durch den Druck der eigenen Schwere die Beeren bei längerem Stehenlassen etwas Most austreten liessen. Sodann wurde das Chloroform abgegossen, respective im Scheidetrichter vom ausgetretenen Most getrennt. Dasselbe hatte eine goldgelbe Farbe angenommen, war sonst klar geblieben und hinterliess nach dem Abdestilliren einen festen, gelblichbraunen, balsamisch riechenden Rückstand.

Folgende Tabelle zeigt die Menge der erhaltenen Rückstände bei den einzelnen Traubensorten vom Jahre 1891.

Traubensorte	Traubengewicht in *kg*	Chloroformrückstand	
		in *g*	in *g* pro 100 *kg*
Elvira	5·50	2·51	45·6
Black july	3·20	1·46	45·6
Marion	8·30	5·33	64·2
Cunningham	7·85	4·28	54·5
Triumph	9·85	2·48	25·2
Othello	11.00	2·04	18·5
Huntingdon	11·25	1·81	16·0
Vialla	10·20	4·94	48·4
Herbemont	8·10	3·70	45·6
Pulliat	1 50	0·68	45·3
Senasqua	1·40	0·64	45·7
Jacquez	10.00	3·99	39·9
York Madeira	15·00	13·38	89·2
Summe	103·15	47·24	

Bei den Traubensorten des Jahres 1892 wurde die Menge des Rückstandes auf das Gewicht der Beeren bezogen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Digitized by Google

Traubensorte	Beeren-gewicht in *kg*	Chloroformrückstand	
		in *g*	in *g* pro 100 *kg*
York Madeira	55·0	28·5	51·8
Cunningham	7·6	5·0	65·7
Huntingdon	3·6	1·5	41·6 [1]
Vialla	3·6	2·3	63·8
Marion	2·9	1·1	37·9
Summe	72·7	38·4	

Da die Ausbeute an Untersuchungsmaterial doch nur eine verhältnissmässig geringe war, sah ich mich gezwungen, die Chloroformauszüge der verschiedenen Traubensorten beider Jahrgänge vereinigt zur Untersuchung zu verwenden.

Zu diesem Behufe wurden die Rückstände vor Allem mit Wasser ausgelaugt, sodann am Filter gesammelt und gewaschen. Das Filtrat war schwach grünlichgelb gefärbt, opalisirend, harzig riechend, von schwach saurer Reaction und hinterliess nach dem Verdampfen am Wasserbade einen bräunlich gefärbten Rückstand, welcher mit Eisenchlorid keine Reaction gab und nur schwach adstringirend schmeckte. Da er nur eine geringe Menge ausmachte, so habe ich ihn unberücksichtigt gelassen. Das Chloroform hatte demzufolge so gut wie gar keinen Gerbstoff aus den Beeren aufgenommen; ebenso hatte das Chloroform nur wenig von sonstigen in Wasser löslichen Substanzen gelöst und ich schritt daher zur Untersuchung der übrigen in Wasser unlöslichen Substanz.

Nachdem dieselbe bei gelinder Wärme — bei 50—60° — getrocknet worden war, wurde die etwas zusammengebackene Masse zerrieben, in absoluten Alkohol eingetragen und am Wasserbade erwärmt; hiebei ging der grösste Theil bis auf eine

[1] Aus vorstehenden Verhältnisszahlen ersieht man, dass die Menge der Chloroformextracte sowohl untereinander, als auch bei den gleichnamigen Sorten sehr variirt.

Digitized by Google

braune, an der Gefässwandung haftende Masse in Lösung. Nach dem Erkalten schied sich jedoch eine bedeutende Menge gallertartig aus. Es wurde daher dieser in kaltem, absolutem Alkohol unlösliche Antheil abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, das klare, schwach gelb gefärbte Filtrat etwas eingeengt und vor Staub geschützt zur Krystallisation hingestellt. Ich will diese Lösung mit *A* bezeichnen.

Die gelatinöse Ausscheidung hingegen wurde an der Luft getrocknet, wobei sie stark einschrumpfte, mehrmals mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, schliesslich heiss gelöst und von der an den Wandungen haftenden braunen Masse abgegossen. Nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt war, wurde zum Trocknen bei Zimmertemperatur hingestellt und so ein amorph erscheinender, schwach röthlich gefärbter Körper erhalten; ich bezeichne diesen Theil mit *B*.

Die an den Gefässwandungen haftende braune Masse hingegen wurde mit heissem Alkohol mehrmals abgespült, in Chloroform gelöst, die Lösung filtrirt und das Chloroform abgedunstet, welches dann die durchscheinende braune Masse *C* zurückliess.

Aus der mit *A* bezeichneten Lösung schieden sich nach 24 Stunden bereits feine, concentrisch gruppirte Nadeln aus, welche sich nach Verlauf von 14 Tagen zu einem Krystallbrei vereinigten. Die so erhaltenen Krystalle wurden am Filter gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen, nochmals aus absolutem Alkohol auf die gleiche Weise umkrystallisirt, sodann auf Thonplatten gestrichen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute der so erhaltenen krystallinischen Substanz betrug gegen 16 *g*; es musste daher bei der nachfolgenden Untersuchung sehr sparsam damit umgegangen werden.

Ich will diesen Körper vorläufig seiner Herkunft nach mit Vitin bezeichnen. Es besitzt Seidenglanz, ist rein weiss, ohne besonderen Geschmack und Geruch.

Was die Löslichkeit des Vitin anbelangt, ergab sich folgendes:

In Wasser ist Vitin vollständig unlöslich. In heissem Alkohol ist dasselbe leicht, in kaltem schwerer löslich; die siedend

Digitized by Google

heisse Lösung scheidet beim Erkalten einen Theil flockig aus. In Chloroform löst sich Vitin leicht, ohne vorher zu quellen, etwas weniger leicht in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Benzol, Toluol und Xylol lösen in der Kälte schwer, leichter in der Wärme; aus der warmen Lösung scheidet sich das Vitin beim Erkalten grösstentheils wieder aus.

Ähnlich verhält sich Aceton und Schwefelkohlenstoff.

In Petroleumäther ist das Vitin nahezu unlöslich. Eisessig löst es in der Wärme leicht und scheidet es beim Erkalten gelatinös aus.

Phenol vermag grössere Mengen namentlich in der Wärme aufzunehmen.

In verdünnter wässeriger Alkalilösung ist das Vitin schwer löslich; in Natroncarbonat löst sich dasselbe gleichfalls schwer, ohne merkliche Kohlensäureentwicklung und wird daraus durch Säuren als Gallerte ausgeschieden.

Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Zur Ermittelung des specifischen Drehungsvermögens wurde eine nahezu gesättigte alkoholische Lösung des Vitin hergestellt, und zwar enthielten 100 cm^3 0·4175 g Substanz.

Die Rechtsdrehung im Halbschattenapparat bei Natriumlicht und 18° C. betrug im Mittel mehrerer Ablesungen $+30'$ oder 0·50 Kreisgrade, die Länge des Rohres 200 mm.

Berechnet man daraus die specifische Drehung, so erhält man nach der Formel $\frac{\alpha D . 100}{c . l}$, worin α den Drehungswinkel bei Natriumlicht, c die Gramme in 100 cm^3 und l die Länge des Rohres in Decimetern ausdrückt:

$$[\alpha]D = +59°87.$$

Der Schmelzpunkt wurde bei vorhergehender starker Sinterung und Bräunung bei 250—255° gefunden.

Erhitzt man das Vitin bis zum Schmelzen und lässt dann erkalten, so schiessen aus der amorph erscheinenden, braunen Masse lange, nadelförmige Krystalle hervor. Die alkoholische Lösung reagirt sauer, gibt mit Kali- oder Natronlauge neutralisirt und mit Wasser verdünnt, eine weisse, opalisirende

Digitized by Google

Flüssigkeit, welche beim Durchschütteln stark schäumt und durch Säuren zersetzt wird. Metallsalzlösungen geben darin voluminöse Niederschläge.

Einwirkung von Säuren.

Verdünnte Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, ebenso concentrirte Chlorwasserstoffsäure scheinen keinen merklichen Einfluss auf das Vitin auszuüben. Durch concentrirte Schwefelsäure wird dasselbe orangeroth gefärbt und theilweise gelöst; die Färbung hält tagelang unverändert an. Durch Wasser wird Vitin aus der schwefelsauren Lösung scheinbar unverändert ausgeschieden.

Mit concentrirter Salpetersäure färbt sich das Vitin in der Kälte schwach röthlich; beim Erwärmen löst es sich unter Zersetzung vollständig, hiebei tritt starke Entwicklung brauner Dämpfe auf, wodurch die Flüssigkeit etwas ins Schäumen geräth, zugleich scheiden sich an der Oberfläche ölartige Tropfen aus, die beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarren. Fügt man Wasser zu der salpetersauren Lösung, so scheidet sich noch mehr von diesem Körper aus, welcher von dottergelber Farbe, amorph, in Äther leicht löslich ist und einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Er löst sich in Kaliumcarbonatlösung mit intensiv rothbrauner Farbe und wird daraus wieder durch Säuren gefällt.

Ähnlich wie Abietinsäure und Urson gibt auch das Vitin mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure schöne Farbenreactionen. Löst man eine geringe Menge Vitin in 3—4 Tropfen Essigsäureanhydrid unter Erwärmen und lässt nach dem Erkalten viel concentrirte Schwefelsäure hinzufliessen, so erhält man eine purpurrothe Lösung, welche in bedeutender Verdünnung stark fluorescirt. Das Absorptionsspectrum derselben zeigt eine starke Auslöschung zwischen *E* und *b*, während die orangerothe Lösung des Vitin mit Schwefelsäure allein ein dunkles Band im Grün zwischen *D* und *E* und eine continuirliche Auslöschung von *F* angefangen in Blau und Violett zeigt. Setzt man dem in Essigsäureanhydrid gelösten Vitin nur wenige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so erhält man eine tiefblauviolette Färbung. Das Spectrum zeigt

Digitized by Google

sodann eine schwache Auslöschung zwischen *C* und *D* und ein breites Band bei *E*. Zum Vergleich der Farbenreactionen des Vitin mit jenen der Abietinsäure und des Urson wurden letztere auf gleiche Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt und die Absorptionsspectra graphisch dargestellt. (Siehe die beigegebene Tafel).

Verdampft man Vitin mit Salzsäure und Eisenchlorid unter mässigem Erwärmen bis zur Trockene, so entsteht zuerst eine roth-, dann blauviolette Färbung, welche schliesslich in ein schmutziges Dunkelgrün übergeht. Diese Reaction scheint mit jener des Cholesterin nahe übereinzustimmen. Im Übrigen zeigen diese Reaction auch die Abietinsäure, das Gentiol und Urson und viele Harzsäuren.[1]

Zur Analyse wurde mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Vitin verwendet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat im beiderseits offenen Rohr vorgenommen.[2]

I. 0·2850 *g* Substanz gaben 0·8260 *g* Kohlensäure und 0·2822 *g* Wasser.
II. 0·1304 *g* Substanz gaben 0·3766 *g* Kohlensäure und 0·1273 *g* Wasser.
III. 0·2744 *g* Substanz gaben 0·7962 *g* Kohlensäure und 0·2702 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{16}O$
	I.	II.	III.	
C.....	79·04	78·76	79·13	78·94
H.....	11·00	10·84	10·94	10·52

Aus den vorstehenden Analysenzahlen berechnet sich demnach die einfachste empyrische Formel $C_{10}H_{16}O$. Behufs Bestimmung des Moleculargewichtes bediente ich mich sowohl der

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, Heft 4, S. 260.

[2] Die Verbrennungen mit Kupferoxyd gaben durchwegs zu niedrige Werthe für Kohlenstoff.

Digitized by Google

kryoskopischen Methode mittelst des Eykmann'schen Depressimeters als auch der Siedemethode. Als Lösungsmittel für die erstere Methode wurde Phenol verwendet und die Constante 76 in Rechnung gezogen.

	Gewicht		Concentration	Depression	Gefundenes Moleculargewicht
	der Substanz	des Lösungsmittels			
1.	0·3618	12·763	2·834	0·825	259
2.	0·8028	12·763	6·289	1·725	277

Die Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode wurde als Controle im Beckmann'schen Apparate mit Eisessig (Constante = 25·3) vorgenommen.

	Substanz *g*	Eisessig *g*	Erhöhung	Moleculargewicht
1.	0·2612	35·72	0·055	336
2.	0·4997	35·72	0·115	307

Aus den Moleculargewichtsbestimmungen geht hervor, dass die Molecularformel doppelt so gross ist, als jene, welche aus den Elementaranalysen berechnet wurde und ist daher $C_{20}H_{32}O_2$ zu schreiben.

Monoacetylvitin.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit obiger Formel liefert das Acetylderivat, welches gleichzeitig Aufschluss über die Function eines Sauerstoffatoms gab.

1·3 *g* Vitin wurden mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und mit Essigsäureanhydrid im Überschuss 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei,

Digitized by Google

welcher in Wasser gegossen, sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde. Das schwach gelb gefärbte Product ist in Alkohol schwer, dagegen in Äther und Benzol sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag nach vorhergehender Sinterung und Bräunung bei 239° C. Aus Benzol krystallisirt dasselbe in langen, nadelförmigen Krystallen.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine gleiche Menge Vitin auf dieselbe Weise mit Essigsäureanhydrid durch 10 Stunden gekocht und ein vollständig gleichartiges Product erhalten.

Da das Vitin mit Kalilauge gekocht und mit Phosphorsäure im Überschuss versetzt, bei der Destillation kein saures Destillat abgibt, so wurde die Acetylbestimmung ausgeführt. Das Acetylproduct wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Phosphorsäure angesäuert und sodann im Wasserdampfstrom die gebildete Essigsäure abdestillirt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte. Die übergegangene Essigsäure wurde sodann durch Titration ermittelt.

0·521 *g* Substanz lieferten 0·0896 *g* Essigsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}O_2(C_2H_3O)$
C_2H_3O....	12·32	12·42

Demnach enthält das Vitin eine Hydroxylgruppe und kommt demselben die Formel

$$C_{20}H_{31}O.OH$$

zu.

Brom wirkt auf Vitin substituirend ein; der erste Tropfen Brom färbte die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gelb, bei weiterem Zusatz fand eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Das Reactionsproduct wurde vorläufig nicht näher untersucht.

Digitized by Google

Alkalische Silbernitratlösung wird von Vitin nicht reducirt; die Prüfung nach der Zeisel'schen Methode auf Methoxyl ergab ein negatives Resultat. Das Molekül enthält daher weder eine Aldehyd- noch eine Methoxylgruppe; ob der übrige Sauerstoff einem Carbonyl angehört, muss vorläufig wegen Mangel an Untersuchungsmaterial dahingestellt bleiben.

Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat.

4 *g* Ätzkali wurden in einer Silberschale mit wenig Wasser in Lösung gebracht, sodann 1 *g* Vitin hinzugegeben und sodann so lange erhitzt, bis das Wasser verdampfte und das Kalihydrat als solches zu schmelzen begann. Das Erhitzen wurde unter stetem Umrühren so lange fortgesetzt, bis sich die theilweise zu Klümpchen geballte Substanz etwas zu bräunen begann, sodann wurde die Schmelze in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Hiebei zeigte sich, dass das Vitin von schmelzendem Kali wenig angegriffen wird, da sich das Vitin beim Ansäuern mit Schwefelsäure grösstentheils wieder ausschied. Nachdem abfiltrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volum Äther zweimal ausgeschüttelt worden war, blieb nach dem Abdestilliren und Verjagen der letzten Reste des Äthers eine gelblichgrüne, syrupöse Masse zurück, welche in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbe annahm. Mit einer Lösung von neutralem, essigsaurem Blei entstand ein gelblicher Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, nach vollständiger Abscheidung des Schwefelbleies ein Filtrat lieferte, welches mit Eisenchlorid die gleiche Farbenreaction wie oben gab. Da die Menge des Ätherextractes jedoch zu gering war, so war eine weitere Untersuchung desselben unmöglich.

Salze des Vitin.

Da das Vitin schwach sauer reagirt und mit Metallsalzlösungen theilweise schwer lösliche Niederschläge gibt, so war es von Interesse, zu prüfen, ob dasselbe Salze von constanter Zusammensetzung zu bilden vermag. Die einfache Titration mit $^1/_2$-normaler, alkoholischer Kalilauge führte zu keinem

Digitized by Google

befriedigenden Resultat, wesshalb zur Darstellung womöglich krystallisirter Verbindungen geschritten wurde.

Ammonsalz. — Versetzt man die alkoholische Vitinlösung mit Ammoniak im Überschuss und verdünnt dann stark mit Wasser, so scheiden sich nach ein- bis zweitägigem Stehen lange, nadelförmige Krystalle des Ammonsalzes aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer löslich. Behufs Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz nach der Kjeldahl'schen Methode verarbeitet und das aus dem Platindoppelsalz erhaltene Platin gewogen. Danach gaben 0·218 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0·0286 *g* Platin, entsprechend 0·005 *g* Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}(NH_4)O_2 . C_{20}H_{32}O_2$
NH_3	2·29[1]	2·72

Kalksalz. — Dasselbe wurde durch doppelte Zersetzung erhalten. Hiezu wurde das Vitin in absolutem Alkohol gelöst, mit alkoholischem Kali genau neutralisirt, sodann mit der mehrfachen Menge Wassers verdünnt, mit Chlorcalciumlösung versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Hiebei schied sich das Kalksalz in Form langer, feiner Krystallnadeln aus. Mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, lieferten

I. 0·1876 *g* Substanz 0·0078 *g* Calciumoxyd.
II. 0·2008 *g* Substanz 0·0086 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{31}O_2)_2 Ca . 2\, C_{20}H_{32}O_2$
	I	II	
CaO	4·15	4·28	4·46

Kupfersalz. — Auch dieses Salz wurde durch doppelte Zersetzung, jedoch in etwas modificirter Weise erhalten; die alkoholische Vitinlösung wurde mit einer alkoholischen Lösung

[1] Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Werth dürfte sich dahin erklären lassen, dass das Ammonsalz leicht dissociirt.

Digitized by Google

von Kupferacetat und Ammoniak im Überschuss versetzt, sodann solange gekocht, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Hierauf fiel auf Zusatz von beiläufig der dreifachen Menge Wassers ein dunkelblauer Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet und gepulvert ein hellblaues Pulver darstellt. Unter dem Mikroskop erscheint das Kupfersalz in Gestalt kleiner, nadelförmiger Krystalle, welche häufig zu Büscheln vereinigt sind.[1]

I. 0·1855 *g* Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·0114 *g* Kupferoxyd.
II. 0·1634 *g* Substanz gaben 0·0101 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{31}O_2)_2Cu.2C_{20}H_{32}O_2$
	I	II	
CuO	6·14	6·18	6·18

Bleisalz. — Dasselbe wurde in der Weise wie das Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd dargestellt und bei 100° getrocknet; es war nicht krystallinisch.

0·3206 *g* Substanz gaben 0·0658 *g* Bleisulfat oder 0·04839 *g* Bleioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{31}O_2)_2Pb.2C_{20}H_{32}O_2$
PbO	15·09	15·65

Silbersalz. — Dieses wurde hergestellt, indem die alkoholische, mit Kalilauge genau neutralisirte Lösung von Vitin mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt und sodann mit Wasser verdünnt wurde. Der anfänglich weisse Niederschlag hatte beim Trocknen im Wassertrockenschrank bei 100° eine schwach röthliche Färbung angenommen. Das Silbersalz ist in Äther löslich.

---

[1] Ich habe leider unterlassen, dieses Kupfersalz auf einen etwaigen Gehalt an Ammoniak zu prüfen.

Digitized by Google

0·1452 *g* Substanz gaben 0·0220 *g* Silber, entsprechend 0·02363 *g* Silberoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{31}AgO_2 . C_{20}H_{32}O_2$
Ag_2O	16·27	16·18

So viel aus der Untersuchung der vorstehenden Salze hervorgeht, scheint das Vitin nur sauere Salze zu bilden.[1]

Es erübrigt noch anzuführen, dass dieselben Verhältnisse, wie sie sich bei den Traubenbeeren amerikanischer Rebensorten ergeben haben, auch bei den Früchten der *Vitis vinifera* vorzukommen scheinen.

Da mir augenblicklich frische Trauben von *Vitis vinifera* nicht zur Verfügung standen, so verwendete ich zu meinem Versuch Hülsen, welche von Gährversuchen herrührten. Das Gewicht der Beeren betrug zur Zeit des Versuches 1135 *g*. Nachdem der Most auf den Hülsen vergohren, der Wein abgepresst und die Kerne aus den Trestern entfernt worden waren, wurden die Hülsen mit Chloroform übergossen und drei Tage so stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Chloroform, welches sich grünlich gefärbt hatte, abdestillirt und der Rückstand bei 100° getrocknet. Derselbe betrug 0·6630 *g*, was auf 100 *kg* bezogen 58·4 *g* ausmacht. Sieht man von der Verunreinigung durch Chlorophyll ab, welche in diesem Falle etwas stärker sein musste, so dürfte ein wesentlicher Unterschied in der Menge der durch Chloroform extrahirbaren Körper gegenüber den Beeren amerikanischer Traubensorten nicht bestehen.

Der mit heissem Wasser gereinigte Rückstand zeigte bei der Behandlung mit Alkohol gleichfalls einen in kaltem absoluten Alkohol löslichen und einen darin schwer löslichen Theil, welcher heiss gelöst nach dem Erkalten sich gallertartig aus-

[1] Ein ähnliches Verhalten fand H. Mach (Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, Heft 4, S. 199) bei der Abietinsäure; derselbe hat sich vergeblich bemüht, neutrale Salze der Abietinsäure zu erhalten. Seine Versuche bezogen sich auf das Kalium-, Baryum-, Calcium-, Kupfer- und Silbersalz.

Digitized by Google

scheidet. Weiters zeigte der sich bereits in kaltem Alkohol lösende Antheil ähnliche Eigenschaften und mit Schwefelsäure dieselbe orangerothe Färbung, wie das Vitin.

Damit dürfte vorläufig dargethan sein, dass auch in den Beeren von *Vitis vinifera* ein dem Vitin sehr nahestehender Körper vorkommt.

Da mir in diesem Herbst eine grössere Menge Arbeitsmaterial zu Gebote stehen dürfte, so behalte ich mir die weitere Untersuchung über das Vitin vor.

Schliesslich sei es mir gestattet, über die Untersuchung der im Eingang mit *B* und *C* bezeichneten Körper, so weit eine solche das geringe Material zuliess, kurz Mittheilung zu machen.

Der erstere, mit *B* bezeichnete Körper ist in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer löslich, löste sich dagegen leicht in heissem Alkohol, während der mit *C* bezeichnete Körper auch darin ungelöst blieb. Auf diese Weise konnten beide Körper leicht getrennt werden. Um eine möglichst vollständige Reinigung des alkohollöslichen Theiles zu erzielen, wurde derselbe zu wiederholtenmalen in heissem Alkohol gelöst, die Lösung noch heiss von dem ungelöst bleibenden Antheil abgegossen und der Alkohol wiederum abdestillirt, bis schliesslich eine in heissem Alkohol klar lösliche Substanz erzielt wurde. Der so gereinigte Körper schied sich nach dem Erkalten der heissen alkoholischen Lösung gallertartig aus und stellte nach dem Abdampfen des Alkohols eine bräunlichgelbe, in dünner Schichte durchscheinende wachsartige Masse dar. Die Ausbeute an diesem Körper betrug, beide Jahrgänge zusammengenommen, gegen 5 *g*. Dieser wachsartige Körper hatte seinen Schmelzpunkt bei 69—70°, besass einen angenehmen, an Melissenöl erinnernden Geruch, wurde von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nur wenig angegriffen, löste sich darin in der Wärme mit röthlichbrauner Farbe und reagirte in alkoholischer Lösung sauer.

Digitized by Google

Bei der Analyse ergaben

0·2537 *g* Substanz 0·7477 *g* Kohlensäure und 0·2969 *g* Wasser.

Dies entspricht einer Zusammensetzung von 80·37% Kohlenstoff, 12·99% Wasserstoff und als Rest 6·64% Sauerstoff.

Den äusseren Eigenschaften und der vorstehenden Zusammensetzung nach, hatte ich es hier am wahrscheinlichsten mit einem wachsartigen Körper zu thun; da sich aber aus den gefundenen Werthen eine empyrische Formel weder für einen Wachsalkohol, noch für eine höhere Fettsäure, noch für einen Ester derselben berechnen liess, so lag jedenfalls kein einheitlicher Körper vor, wesshalb behufs Trennung der Fettsäuren von den Wachsalkoholen mit alkoholischem Natron verseift, die trockene Natronseife mit Petroläther extrahirt und das fettsaure Alkali auf diese Weise von den Wachsalkoholen befreit wurde.

Die nur geringe Ausbeute an Wachsalkoholen wurde mit Petroläther einer fractionirten Extraction unterzogen. Bei den einzelnen Fractionen wurden folgende Schmelzpunkte gefunden:

I.	Fraction	Schmelzpunkt	62°
II.	»	»	66
III.	»	»	74
IV.	»	»	79

Die quantitativ bedeutendste Fraction II, welche weiss und körnig krystallinisch war, ergab bei der Analyse folgende Werthe.

0·2158 *g* Substanz gaben 0·6506 *g* Kohlensäure und 0·2712 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{62}O$ (Myricylalkohol)
C	82·22	82·19
H	13·96	14·15

Zur Gewinnung der Fettsäuren wurde die vom Wachsalkohol befreite Natronseife mit Alkohol mehrmals ausgekocht und die Lösung im Heisswassertrichter filtrirt. Aus der er-

Digitized by Google

kalteten alkoholischen Lösung schied sich die Seife zum Theil gallertartig aus. Behufs Abscheidung der Säuren wurde mit wässeriger Chlorbariumlösung gefällt, der Niederschlag mit Alkohol nachgewaschen, sodann mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Auskochen mit Wasser gereinigt. Die getrockneten Fettsäuren wurden sodann gleichfalls einer fractionirten Extraction mit Petroleumäther unterworfen und der Schmelzpunkt der einzelnen Fractionen bestimmt.

I.	Fraction	Schmelzpunkt	75°
II.	»	»	79
III.	»	»	80

Am reichlichsten erwies sich die II. und III. Fraction.

Da eine weitere Fractionirung mit Magnesiaacetat bei dem geringen Material nicht durchführbar war, so verwendete ich die Säure der II. Fraction, welche am reichlichsten erhalten wurde und am reinsten zu sein schien, zur Analyse.

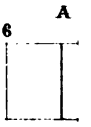
I. 0·2416 *g* Substanz gaben 0·7043 *g* Kohlensäure und 0·2915 *g* Wasser.
II. 0·2618 *g* Substanz gaben 0·7612 *g* Kohlensäure und 0·3126 *g* Wasser.
III. 0·2334 *g* Substanz gaben 0·6801 *g* Kohlensäure und 0·2745 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{27}H_{54}O_2$ (Cerotinsäure)	$C_{30}H_{60}O_2$ (Melissinsäure)
C	79·50	79·29	79·46	79·02	79·64
H	13·40	13·26	13·06	13·17	13·27

In gleicher Weise, wie mit dem in heissem Alkohol löslichen Theil *B*, wurde mit dem darin unlöslichen Körper *C*, dessen Schmelzpunkt bei 72° gefunden wurde, verfahren. Nachdem derselbe mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht worden war, um den alkohollöslichen Theil vollständig zu entfernen, wurde mit alkoholischem Natronhydrat so lange gekocht, bis der grösste Theil in Lösung gegangen war. Der

Digitized by Google



Sonnenlinien.

Vitin mit concentrirter Schwefelsäure.

Vitin mit 3 Tropfen Essigsäureanhydrid und viel conc Schwefelsäure

Vitin in Essigsäureanhydrid gelöst, mit wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure

Abietinsaure in concent. Schwefelsäure gelöst.

Abietinsaure mit Essigsäureanhydr. gelöst und wenig Schwefelsaure.

Ursan mit concentrirter Schwefelsäure

Ursan mit 3 Tropfen Essigsäureanhydr und viel conc Schwefelsäure.

Ursan mit Essigsäureanhydr und wenigen Tropfen conc. Schefelsäure.

Digitized by Google

Digitized by Google

geringe, noch ungelöst bleibende dunkelbraune Rückstand wurde unberücksichtigt gelassen. Mit der so dargestellten Natronseife wurde im Übrigen so verfahren, wie bei dem Körper *B*.

Der Schmelzpunkt der Wachsalkohole wurde bei zwei Fractionen bestimmt.

I.	Fraction	Schmelzpunkt	72°
II.	»	»	78·5

Die Fraction II wurde neuerdings aus Petroläther umkrystallisirt und hatte sodann den Schmelzpunkt bei 79°.

Die Fettsäuren besassen in vier Fractionen folgende Schmelzpunkte:

I.	Fraction	Schmelzpunkt	60°
II.	»	»	63—64°
III.	»	»	69°5
IV.	»	»	78—79°

Obzwar die einzelnen Fractionen, sowohl der Alkohole wie der Säuren, nach einer einmaligen Fractionirung noch keine vollkommen reine Körper enthalten konnten, so dürfte doch die Vermuthung ausgesprochen werden können, dass die Wachssubstanz der Traubenbeeren grösstentheils aus solchen Verbindungen besteht, welche einerseits dem Ceryl- und Myricylalkohol, anderseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahestehen.

Hoffentlich dürfte auch bezüglich der Wachskörper ein reichhaltigeres Material mich in die Lage versetzen, eingehendere Untersuchungen vornehmen zu können.

Digitized by Google

Über die Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Bariums, sowie des trimethylessigsauren Calciums und Bariums

von

Horace Landau.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Mit 1 Tafel.)

Für die Löslichkeitsbestimmungen wurde die im hiesigen Laboratorium eingeführte, von Raupenstrauch (Monatshefte, 1885, S. 563) beschriebene Methode angewendet, und zwar sowohl die Erwärmungs-, wie die Abkühlungsmethode. Die Löslichkeitszahlen sind auf 100 Theile Wasser berechnet.

A. Önanthylsäure.

Die käuflich erworbene Säure wurde fractionirt destillirt und ging zwischen 219—221° (corr.) über. Die Hauptfraction wurde neuerlich einer fractionirten Destillation unterworfen und in 7 Fractionen aufgefangen. Die erste und letzte Fraction wurde in Silbersalz verwandelt und damit die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Erste Fraction. 0·2215 *g* Salz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1007 *g* Ag.

Letzte Fraction. 0·2936 *g* Salz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1331 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet
Erste Fraction	45·46%	45·57%
Letzte Fraction	45·33	

Digitized by Google

Die drei Salze der Önanthylsäure, mit welchen ich die Löslichkeitsbestimmungen vornahm: das Silber-, Barium- und Calciumsalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich und werden von demselben im trockenen Zustand nur schwer benetzt, so dass zur Herstellung einer vollständig gesättigten Lösung ein längeres Schütteln nothwendig war.

1. Silbersalz.

Dargestellt durch Fällung aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber. Die Analyse ergab:

0·246 *g* Salz bei 50—60° getrocknet gaben 0·1118 *g* Ag.

Gefunden	Berechnet
45·44%	45·57%

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) **Erwärmungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Silbers	des önanthylsauren Ag		
0	53·2839	0·0154	0·0338	0·063475*	
13	56·2592	0·0224	0·0491	0·0873*	
23·5	53·9585	0·0264	0·0581	0·1076	0·1074
45	48·7245	0·034	0·0746	0·1534*	
56·5	50·782	0·0419	0·092	0·1816	0·18143
75	57·9752	0·0616	0·1351	0·23359*	

b) **Abkühlungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des Silbers	des önanthylsauren Ag		
0·2	67 634	0·0196	0·043	0·06361	0·0638
13	52·8273	0·0211	0·0463	0·0877	0·08735
24·5	49·7012	0·0247	0·0542	0·1092	0·1086
43	60·4864	0·0412	0·0904	0·14965	0·14877
65	63·3258	0·0596	0·1308	0·2070	0·2042
77	58·111	0·0643	0·1411	0·2421	0·2398

Digitized by Google

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-zunahme
0	0·063475	
10	0·08175	0·018282
20	0·10070	0·01895
30	0·12065	0·01994
40	0·14203	0·02138
50	0·165216	0·023186
60	0·190586	0·02537
70	0·218533	0·027947
80	0·249502	0·030969

Aus den vier mit Sternchen bezeichneten Werthen habe ich die Gleichung gerechnet:

$$L = 0{\cdot}063475 + 0{\cdot}00188089\, t + 0{\cdot}000001303\, t^2 + \\ + 0{\cdot}00000006429\, t^3.$$

Zu diesen Versuchen wurde nur eine geringe Menge Substanz verwendet, um den von A. Deszáthy (Monatshefte, 1893) verbesserten Apparat gebrauchen zu können, bei welchem das Wägeröhrchen mit dem die Substanz enthaltenden Gefäss zugleich geschüttelt wird, um die hierauf folgende Filtration möglichst beschleunigen zu können.

2. Baryumsalz.

Dargestellt durch Fällung des Ammonsalzes mit Chlorbaryum; durch längeres Auswaschen wurde chlorfreies Salz erhalten, dessen Analyse Folgendes ergab.

0·2452 *g* im Toluolbad getrocknet gaben 0·1433 *g* $BaSO_4$ entsprechend 0·08426 *g* Ba.

Gefunden	Berechnet
34·34%	34·68%

Digitized by Google

Das zwischen Papier ausgepresste Salz erlitt keinen Gewichtsverlust beim Trocknen im Toluolbad. Über die Löslichkeit dieses Salzes fanden sich folgende Angaben vor: Nach Grimshaw und Schorlemmer (A. 170, 145) enthalten 100 cm^3 Lösung bei 12° 1·734 g Salz. Nach Mehlis (A. 185, 354) löst sich 1 Theil in 64 Theilen Wasser bei 22°. Lieben und Janecek (A. 187, 145) fanden Zahlen zwischen 1·67 und 1·9 und geben 1·6743 Theile Salz in 100 Theilen Lösung bei 8—10° als den wahrscheinlichsten Werth an. In der That stimmt dieser Werth sowohl mit den von den anderen Forschern gefundenen als auch mit den meinigen ziemlich überein.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) **Erwärmungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $BaSO_4$	des önanthylsauren Ba		
1·6	22·6808	0·2315	0·39232	1·7602*	
19·6	24·4365	0·2407	0 4080	1·6978*	
30·7	30·031	0·2986	0·5060	1·6577*	
46	19·5355	0·2046	0·3466	1·8075	1·7904
55·7	13·9668	0 1549	0 2625	1·9155*	
83·5	38·1978	0 5392	0·9138	2·4509*	

b) **Abkühlungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $BaSO_4$	des önanthylsauren Ba		
3	25·349	0 2568	0·4352	1·7468	1·7551
19·6	26·4178	0·2575	0·4364	1·6796	1·6978
33·6	29·563	0·2891	0·4899	1·6850	1·6768
48·5	24·865	0·2635	0·44655	1·82874	1·8195
57	25·354	0·285	0·4830	1·942	1·9346
80·2	26·935	0·3695	0·6262	2·3801	2·3729

Digitized by Google

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-zunahme
0	1·76564	
10	1·73132	—0·03432
20	1·69618	—0·03514
30	1·66026	—0·03592
40	1·72895	+0·06869
50	1·84839	+0 11944
60	1·98110	+0·13271
70	2·15781	+0·17671
80	2·3683	+0·21049

Aus den mit * versehenen Werthen habe ich zwei Gleichungen berechnet.

I. Von 1°6 bis 30°7:

$$L = 1\cdot7602 + 0\cdot00340552(t-1\cdot6) - 0\cdot0000040143(t-1\cdot6)^2$$

II. Von 30°7 bis 83°5:

$$L = 1\cdot6577 + 0\cdot00609193(t-30\cdot7) + 0\cdot000168803(t-30\cdot7)^2.$$

3. Calciumsalz

$$Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + H_2O.$$

Dargestellt durch die Fällung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium. Die Analyse des im Toluolbade getrockneten Salzes ergab:

0·4245 *g* Salz gaben 0·0793 CaO entsprechend 0·05664 Ca.

Gefunden	Berechnet
13·34%	13·42%

Im Toluolbade hatte das Salz um 0·0238 *g* abgenommen, das ist 5·31% (für 1 Molekül H_2O berechnen sich 5·696%). Also enthält das Salz 1 Molekül Krystallwasser. Über die Löslichkeit dieses Salzes finden sich folgende Angaben: Nach

Digitized by Google

Grimshaw und Schorlemmer (A. 170, 146) enthalten 100 cm^3 bei 8°5 0·9046 g Salz.

Lieben und Janecek fanden verschiedene Zahlen, von denen sie die niedrigere »100 Theile Lösung enthalten bei 13° 0·9160 g Salz« für die wahrscheinlichere halten.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) **Erwärmungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des önanthylsauren Ca		
2	33·0844	0·1342	0·2944	0·88986*	
10	49·1753	0·1877	0·4113	0·84346*	
15·8	55·2039	0·196	0·42996	0·7849*	
28	40·363	0·143	0·3137	0·7833*	
41	50 936	0·1814	0·39794	0·7874*	
58	49·2927	0·1898	0·41636	0·8517*	
76	42·5985	0·1663	0 36481	0·8637	0·8767

b) **Abkühlungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des önanthylsauren Ca		
3	47·6206	0·190	0·41632	0·8819	0·88624
11·5	52·1452	0·195	0·4262	0·8241	0·83033
15·8	34·2749	0·122	0·2673	0·7860	0·7849
30	41·592	0·1491	0·3267	0·78548	0·78354
42·4	44·7304	0·1608	0·3524	0·7941	0·7942
57·5	43·1082	0·1657	0·3632	0·8495	0·85106
81	46·0226	0·1824	0·3996	0·8759*	

Digitized by Google

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-zunahme
0	0·89523	
10	0·84346	—0·05177
20	0·78375	—0·05971
30	0·78354	—0·00021
40	0·78687	+0·00333
50	0·82635	+0·03948
60	0·85667	+0·03032
70	0·87334	+0·01667
80	0·87635	+0·00301

Aus den mit * bezeichneten Zahlen wurden folgende drei Gleichungen gerechnet.

I. Von 2°—15°8:

$$L = 0{\cdot}88986 - 0{\cdot}0033093\,(t-2) - 0{\cdot}00031334\,(t-2)^2$$

II. Von 15°8—41°:

$$L = 0{\cdot}7849 - 0{\cdot}00034732\,(t-15{\cdot}8) + 0{\cdot}000017719\,(t-15{\cdot}8)^2$$

III. Von 41°—76°:

$$L = 0{\cdot}7874 + 0{\cdot}004943\,(t-41) - 0{\cdot}00006826\,(t-41)^2.$$

Trimethylessigsäure.

Ich verwendete zum Theil vom Laboratorium erhaltene, theils käuflich erworbene Säure. Die erstere, welche ich im unreinen Zustande (verunreinigt mit Essigsäure, Ameisensäure etc.) als Natriumsalz bekam, reinigte ich durch successive Freimachung der Säure mittelst Schwefelsäure und Abdestilliren mit Wasserdampf, wodurch 9 Fractionen erhalten wurden. Die Silberbestimmung der 2. und 7. (1., 8. und 9. stimmten nicht überein) Fraction ergaben:

I. 0·0895 *g* Salz gaben 0·0458 *g* Ag.
II. 0·09225 *g* Salz gaben 0·0472 *g* Ag.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet
I.....	51·17%	51·67%
II.....	51·41%	

Die letztere, die ich von Herrn Dr. Fuchs erhielt, verwendete ich zum weitaus grössten Theile. Die Analyse ergab:

0·2142 *g* Salz bei 50°—60° getrocknet gaben 0·1103 *g* Ag.

Gefunden	Berechnet
51·49	51 67%

1. Baryumsalz

$Ba(C_5H_9O_2)_2 + 5\,H_2O$.

Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der Säure mit wenig Wasser und allmäliges Zusetzen von Barytwasser bis zur neutralen Reaction.

0·1257 *g* Salz im Toluolbad getrocknet gaben 0·0855 *g* $BaSO_4$ entsprechend 0·0503 Ba.

Gefunden	Berechnet
40·02%	40·41%

Das zwischen Papier ausgepresste Salz hatte im Toluolbad 0·0329 *g* verloren, das ist 20·74% (für 5 Moleküle H_2O berechnen sich 20·97%). Das Salz hat daher 5 Moleküle Krystallwasser. Es ist im Wasser sehr leicht löslich.

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) **Erwärmungsmethode.**

Grad	Gewicht der Lösung	Gewicht des $BaSO_4$	Gewicht des trim. Ba	Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
2	3·008	0·5275	0·76748	34·25455*	
22	4·1507	0·7236	1·02791	32·916*	
40	3·131	0·5197	0·75613	31·838*	
78	5·6275	1·063	1·5466	37·8985*	

Digitized by Google

b) **Abkühlungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $BaSO_4$	des trim. Ba		
22	3·5528	0·6062	0·881982	33 0229	32·919
76	5·6946	1·0629	1·54658	37·285	37·1188

Da mir der Vorrath an Säure ausging, und ich mir sie nur schwer hätte beschaffen können, so konnte ich die Bestimmung der Löslichkeit nur unvollständig ausführen.

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeitszunahme
0	34·31446	
10	33·83275	—0·48171
20	33·07534	—0·75741
30	32 3286	—0·74674
40	31·838	—0·49061
50	32·0089	+0·1709
60	33·00672	+0·99782
70	35·15686	+2·15014
80	38·74475	+3·58789

Aus den mit * bezeichneten Werthen wurde folgende Gleichung berechnet:

$$L = 34{\cdot}2546 - 0{\cdot}0356536(t-2) - 0{\cdot}00251518(t-2)^2 + \\ + 0{\cdot}000047568(t-2)^3.$$

2. Calciumsalz

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$.

Wurde erhalten durch Zusatz von Kalkmilch zu der mit wenig Wasser gemengten Säure. Über den Krystallwassergehalt liegen verschiedene Angaben vor.

Digitized by Google

Butterow findet 5 H_2O; Friedel und Silva finden 4 Moleküle H_2O. Wie aus folgender Analyse ersichtlich ist, fand ich 5 Moleküle.

0·273 *g* im Toluolbad getrocknetes Salz gaben 0·06244 *g* CaO entsprechend 0·0446 *g* Ca.

Gefunden	Berechnet
16·43%	16·53%

Der Gewichtsverlust des zwischen Papier ausgepressten Salzes im Toluolbad betrug 0·1004 *g* = 26·89% (für 5 Moleküle H_2O berechnen sich 27·11%).

Löslichkeitstabellen.

I. Tabelle.

a) **Erwärmungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des trim. Ca		
1	3·9973	0·1517	0·26995	7·2424*	
22	6·1496	0·2109	0·37525	6·4991*	
37 3	7·4636	0·2519	0·44824	6·3894*	
53·8	7·6751	0·2715	0·48311	6·7173*	
66	6·5708	0·2409	0·4287	6·9797	7·00582
78·5	4 176	0·1605	0·2856	7·3412*	

b) **Abkühlungsmethode.**

Grad	Gewicht			Gewichtstheile in 100 Theilen Wasser	Berechnet
	der Lösung	des $CaSO_4$	des trim. Ca		
3·5	6·0295	0·2257	0·40161	7·1360	7·16469
22	7·3815	0·2552	0 4541	6·5551	6·4991
39	7·3171	0·2425	0·4422	6 4321	6·41989
55	7·4749	0·2657	0·47279	6·7521	6·74392
68·2	7·6784	0·2851	0·50731	7·07435	7·06164
79·3	6·3693	0·2457	0·4372	7·3701	7·36407

Digitized by Google

II. Tabelle.

Löslichkeitszunahme von 10 zu 10°.

Grad	Gewichtstheile berechnet	Löslichkeits-zunahme
0	7·3019	
10	6·8387	—0·4632
20	6·54034	—0·29836
30	6·39637	—0·14397
40	6·43818	+0·04181
50	6·63548	+0·19730
60	6·85891	+0·22343
70	7·1085	+0·24959
80	7·38422	+0·27572

Aus den mit * versehenen Zahlen wurden zwei Gleichungen gerechnet.

I. Von 1°—37°3:

$$L = 7\cdot2424 - 0\cdot0517276(t-1) + 0\cdot00077773(t-1)^2$$

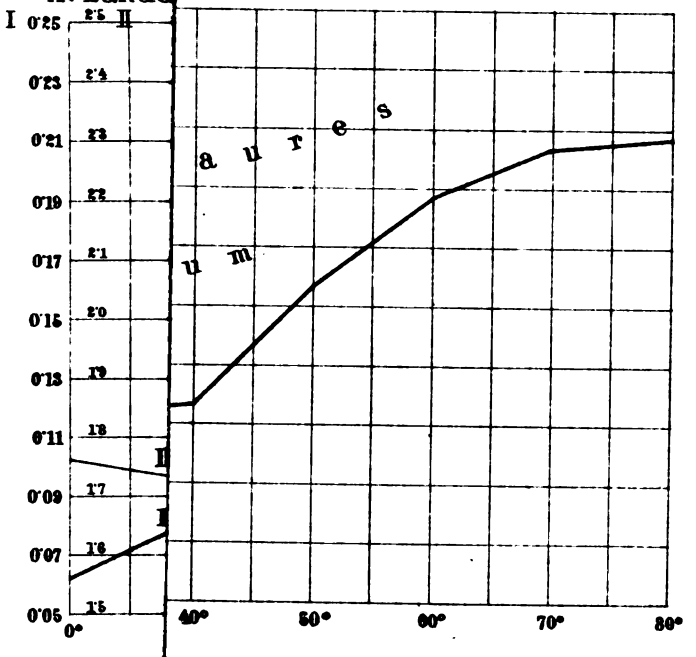
II. Von 37°3—78°5:

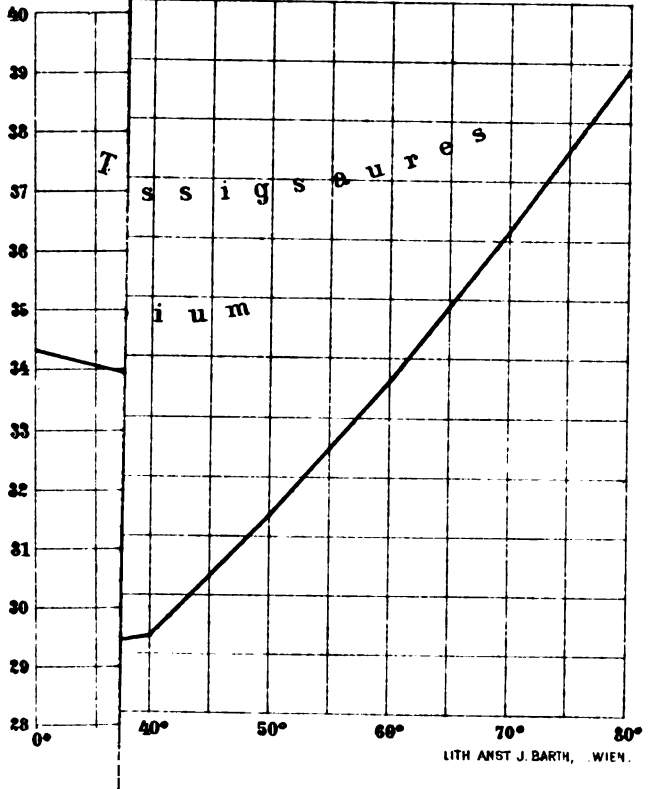
$$L = 6\cdot3894 + 0\cdot0177155(t-37\cdot3) + 0\cdot00013074(t-37\cdot3)^2.$$

Um den Verlauf der Löslichkeit besser übersehen zu können, habe ich von den einzelnen Salzen die Curven entworfen.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem hochverehrten Herrn Prof. Lieben für die mir bei der Arbeit zutheil gewordene Unterstützung mit Rath und That meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google





LITH ANST J. BARTH, WIEN.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXIII. SITZUNG VOM 9. NOVEMBER 1893.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II. a der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner übersendet eine im physikalisch-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Abhandlung von M. v. Smoluchowski: »Über die innere Reibung in nicht wässerigen Lösungen«.

Das c. M. Herr Custos Theodor Fuchs in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der Spirophyten und Fucoiden«.

Der Secretär übergibt für die Denkschriften den von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. u. k. Marine-Akademie in Fiume vorgelegten vollständigen Bericht über die auf S. M. Schiff »Pola« im Jahre 1892 durchgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeere.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. Kerner v. Marilaun berichtet über den zweiten Theil der von Dr. E. v. Halácsy im Auftrage der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zur Erforschung der Vegetationsverhältnisse in den griechischen Hochgebirgen ausgeführten Reise.

Der Vorsitzende, Herr Prof. E. Suess, legt im Namen des Herrn Rich. Lepsius, Vorstand der geologischen Landescommission in Darmstadt, dessen Werk: »Geologie von Attika; ein Beitrag zur Lehre vom Metamorphismus der Gesteine« und zugleich die von Herrn Lepsius verfasste geologische Karte von Attika (in 9 Blättern, 1:25.000) vor, welche auf Kosten der k. preussischen Akademie der Wissenschaften publicirt worden ist.

Digitized by Google

XXIV. SITZUNG VOM 16. NOVEMBER 1893.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 12. November l. J. erfolgten Hinscheiden

Seiner Excellenz

des Ehrenmitgliedes und ehemaligen Curators der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Herrn

DR. ALEXANDER FREIHERRN VON BACH.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrer Trauer über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Digitized by Google

Ferner theilt der Vorsitzende mit, dass Seine k. u. k. Apostolische Majestät mit Allerhöchstem Handschreiben vom 12. November d. J. den ersten Präsidenten des Obersten Gerichts- und Cassationshofes Se. Excellenz Herrn Dr. Karl von Stremayr zum Curator-Stellvertreter der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu ernennen geruht haben.

Der Secretär theilt den Inhalt einer Note des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) vom 11. d. M. mit, worin bezugnehmend auf die mehrjährigen Tiefsee-Expeditionen im östlichen Mittelmeere an die kaiserliche Akademie die Anfrage gerichtet wird, ob dieselbe nicht auch einer künftigen Untersuchung des organischen Lebens in den grossen Tiefen des Adriatischen Meeres einen wissenschaftlichen Werth beilegen würde, nachdem die in den letzten Decennien vorgenommenen Untersuchungen der Adria sich vornehmlich nur mit physikalischen Aufgaben beschäftigt haben.

Von den akademischen Publicationen ist erschienen das Heft IX (November 1893) des 14. Bandes der Monatshefte für Chemie.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über die Blutkörperchen der wirbellosen Thiere«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine aus Bern eingesandte Abhandlung der Herren St. v. Kostanecki und J. Tambor: »Synthese des Gentisins«.

Herr Prof. Ad. Lieben überreicht ferner eine Mittheilung des Herrn Prof. R. Přibram aus Czernowitz: »Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Koelliker A., Handbuch der Gewebelehre der Menschen. (Sechste umgearbeitete Auflage). II. Bd., I. Hälfte: Elemente des Nervensystems, Rückenmark des Menschen und der Thiere, verlängertes Mark, Ursprünge der Hirnnerven, Brücke, Hirnstiele und kleines Gehirn. (Mit Textfiguren Nr. 330—548). Leipzig, 1893; 8°.

Digitized by Google

Beobachtungen über das Drehungsvermögen weinsaurer Salze

von

Richard Přibram.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Guye[1] hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, dass der Zahlenwerth für das Drehvermögen optisch activer Körper von der Grösse oder dem Moleculargewichte der an eine active Substanz gebundenen Gruppen abhängig sei. So zeigt sich z. B. bei den Estern der Weinsäure eine Zunahme des Drehungsvermögens, wenn man die Wasserstoffe der beiden COOH-Gruppen allmälig der Reihe nach durch die Gruppen CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9... ersetzt. Anderseits fand Landolt[2] bei Prüfung des Mulder-Krecke'schen Gesetzes der multiplen Drehungen, dass wässerige Lösungen verschiedener weinsaurer Salze von gleichem Weinsäuregehalt nahezu gleich stark drehen und dass die Verschiedenheit des Metalls einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Mol. Rot. ausübt, welcher in keiner Beziehung zu dem Atomgewicht zu stehen scheint, und Oudemanns[3] stellte die Regel auf, dass das moleculare Drehungsvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung unabhängig von der Beschaffenheit des nicht activen Theiles ist.

---

[1] Étude sur la dissymétrie moléculaire. Thèse Paris 1891 und Archives des sciences physiques et naturelles Genève; 3 période, tome 26.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, *2*, 1073.

[3] Versl. en Mededeel d. kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam, (3), 3, 408.

Digitized by Google

Seither haben sich aus den Untersuchungen, welche Sonnenthal[1] in meinem Laboratorium durchgeführt hat, Andeutungen ergeben, aus welchen hervorgeht, dass die Grösse des Atomgewichtes des in einem weinsauren Salz vorhandenen Metalles auf die Grösse der Drehung der Salzlösung doch einen Einfluss zu üben vermag.

Sonnenthal hatte nur Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumsalze in sehr verdünnten Lösungen untersucht. Ich habe nun Herrn cand. phil. Wechsler veranlasst, die Sonnenthal'schen Versuche zu wiederholen und auf andere Salze auszudehnen. Es schien mir von Bedeutung, namentlich Metalle mit höherem Atomgewicht in Betracht zu ziehen, weil bei denselben ein etwaiger Einfluss besonders deutlich hervortreten musste. Hiebei wurden insbesondere bei der Untersuchung der Thalliumsalze bemerkenswerthe Resultate erhalten. Ich hatte ursprünglich die Absicht mit der Veröffentlichung der diesbezüglichen Studien bis zum völligen Abschluss derselben zu zögern.

Inzwischen ist jedoch eine Arbeit von Hädrich[2] erschienen, welche allerdings auf Grundlage eines ganz anderen Arbeitsmateriales zum Theil zu ähnlichen Ergebnissen führte, wie diejenigen, welche in meinem Laboratorium erhalten wurden. Ich will deshalb mit einer vorläufigen Mittheilung der bisher gewonnenen Ergebnisse nicht zurückhalten, da namentlich die Untersuchung der Thalliumsalze zu Resultaten geführt hat, die ein weiteres Studium erheischen, das ich mir gerne vorbehalten möchte.

Hädrich untersuchte eine Anzahl von Alkaloidsalzen und seine Messungen stimmen in bemerkenswerther Weise mit dem früher erwähnten Oudemann'schen Gesetz.

Die von Herrn Wechsler vorgenommenen Bestimmungen erstrecken sich auf die neutralen weinsauren Salze des Lithium, Ammonium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium und Thallium sowie auf die sauren Salze des Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium und Thallium.

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Cl. Bd. *100*, November 1891.

[2] Zeitschrift für physikal. Chemie, *12*, 476.

Digitized by Google

Es sind das so ziemlich alle Metallsalze der Weinsäure, welche mit Rücksicht auf die Löslichkeit überhaupt in Betracht gezogen werden konnten.

Die Lösungen wurden in der Art bereitet, dass in 100 cm^3 Wasser stets das der Menge 0·2 g Weinsäure äquivalente Gewicht des Tartrates aufgelöst wurde. Die polarimetrischen Beobachtungen wurden mit einem Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparate vorgenommen, demselben Apparate, den ich bereits bei früheren Untersuchungen benützte und der auch bei den Versuchen von Sonnenthal zur Verwendung gelangte. Auch die Versuchsbedingungen waren die gleichen. Jede Lösung wurde einige Male innerhalb gewisser Zeitintervalle beobachtet, und zwar so lange, bis zwei in verschiedenen Zeiträumen wiederholte Beobachtungen übereinstimmende Resultate ergaben, somit angenommen werden konnte, dass die für die betreffende Concentration weitest gehende Dissociation erreicht war. Der erhaltene Werth wurde als der für die Betrachtungen massgebende Endwerth erachtet. Jedes Salz wurde zur Feststellung der Reinheit vor der Verwendung untersucht. Ausführlicheres hierüber wird in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

In der nachfolgenden Tabelle bedeutet:

p = Gewichtsprocent der Lösung an activer Substanz.

d = specifisches Gewicht der Lösung bei 20°.

α_D^{20} = beobachteter Drehungswinkel bei der Temperatur 20° unter Anwendung von Natriumlicht und eines Beobachtungsrohres von 3 dm Länge.

$[\alpha]_D$ = berechnete specifische Drehung.

$[M]_D$ = Moleculare Drehung.

Digitized by Google

Tabelle I.

	Atom-gewicht des Metalls	Mol.-gewicht des Salzes	p	d	α_D^{20}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Weinsäure.....		150	0·2	1·0014	0·0898	14·96	22·45
Neutrale weinsaure Salze							
$Li_2\ C_4H_4O_6$.....	7	162	0·216	1·0019	0·231	35·58	57·63
$(NH_4)_2\ C_4H_4O_6$ ...	—	184	0·245	1·0017	0·261	35·46	65·24
$Na_2\ C_4H_4O_6$.....	23	194	0·2589	1·0040	0·242	31·11	60·35
$K_2\ C_4H_4O_6$.....	39	226	0·3015	1·0050	0·232	25·62	57·90
$Rb_2\ C_4H_4O_6$.....	85	318	0·4247	1·0048	0·242	18·97	60·32
$Cs_2\ C_4H_4O_6$.....	133	414	0·5522	1·0058	0·228	13·78	57·04
$Tl_2\ C_4H_4O_6$.....	203·7	555	0·7417	1·0063	0·1906	8·56	47·50
Saure weinsaure Salze							
$NaH\ C_4H_4O_6$	23	172	0·2293	1·0024	0·1665	27·11	46·62
$KH\ C_4H_4O_6$	39	188	0·2505	1·0022	0·1606	21·57	40·17
$RbH\ C_4H_4O_6$	85	234	0·3116	1·0019	0·1719	18·38	43·00
$CsH\ C_4H_4O_6$.....	133	282	0·3754	1·0024	0·1785	15·84	44·67
$TlH\ C_4H_4O_6$.....	203·7	352·7	0·4692	1·0027	0·1699	12·07	42·57

Sieht man zunächst von den berechneten Werthen ab und zieht man nur die direct beobachteten Drehungswinkel α_D^{20} in Betracht, so lässt sich nicht verkennen, dass dieselben bei den sauren Salzen als gleich angesehen werden können, und dass sie, mit Ausnahme des Thalliumtartrates auch bei den neutralen Salzen grosse Annäherung zeigen.

Digitized by Google

Das neutrale Thalliumtartrat gibt aber eine Abweichung von dem mittleren beobachteten Drehungswinkel, die nicht mehr in den Fehlergrenzen des Apparates ihre Erklärung findet, da directe Versuche ergaben, dass die Beobachtungsfehler 0·02 nie erreichen.

Die Abweichung von der Oudemann'schen Regel, deren Richtigkeit durch alle übrigen Versuche bestätigt wird, könnte in dem einem Falle nur so erklärt werden, dass man den gewählten Concentrationsgrad als noch nicht verdünnt genug ansehen wollte, dass also die Dissocation noch keine vollkommene war. Lösungen, die weniger als 0·2% Weinsäure enthalten, dürften allerdings mit den bis jetzt zur Verfügung stehenden Apparaten schwer zu untersuchen sein.

Der Umstand, dass gerade dasjenige Tartrat, dessen Metallbestandtheil durch ein grosses Atomgewicht ausgezeichnet ist, die Ausnahme bildete, legte den Gedanken nahe, dass in Übereinstimmung mit der Ansicht von Guye das Drehungsvermögen der activen Substanz von dem Gewichte des nicht activen Theiles beeinflusst werden kann. Es war deshalb von Interesse die Lösungen des Thalliumtartrates in verschiedenen Concentrationen zu untersuchen.

Die Resultate gibt folgende Tabelle:

Tabelle II.

Neutrales weinsaures Thallium.

Atom-gewicht des Metalls	Mol.-gewicht des Salzes	p	d	α_D^{20}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	p an Säure	Beobachtungen von Long [1] α_D	Beobachtungen von Long [1] $[\alpha]_D$
203·7	555	0·7417	1·0063	0·1906	8·56	47·50	0·2	—	—
203·7	555	4·9619	1·0421	0·6801	4·58	25·30	1·351	0·667	4·729
203·7	555	14·060	1·1294	1·1291	2·68	14·87	3·845	—	—
203·7	555	27·230	1·2294	1·6336	2·28	12·65	7·69	—	—

[1] Die in den beiden letzten Reihen angeführten Zahlen sind Beobachtungen von Long entnommen. (Amer. Journ. of Sc., 3° serie, t. 38.)

Digitized by Google

Weinsäure.

p	α_D^{20}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
0·2	0·089	14·96	22·45
1·351	0·60	14·88	22·32
3·845	1·67	14·56	21·84
7·69	3·24	14·05	21·08

Die moleculare Drehung 27%-Lösung des neutralen Thalliumtartrates, welche 7·69% Weinsäure enthält, beträgt 12·65, während Landolt[1] für die moleculare Drehung der von ihm untersuchten Tartrate bei gleichem Weinsäuregehalt im Mittel die Zahl 63 gefunden hat. Diese bedeutende Abweichung kann nur dadurch erklärt werden, dass es sich in dem vorliegenden Fall um ein Salz handelt, welches ein weit höheres Moleculargewicht als die von Landolt untersuchten Salze besitzt und es zeigen diese Versuche, dass mindestens in concentrirteren Lösungen der Einfluss des Gewichtes des inactiven Bestandtheiles unverkennbar ist.

Guye[2] hat auf Grund der Beobachtung an 26 Tartraten darauf hingewiesen, dass die Lösung derselben durchwegs eine grössere Drehung zeigen als die einer Weinsäurelösung von gleichem Gehalt an Weinsäure, und unter Hinweis auf meine früheren Versuche,[3] aus welchen hervorgeht, dass auch organische Basen die Drehung der Weinsäure erhöhen, sprach Guye die Ansicht aus, dass diese Eigenschaft allen Basen zukomme.

Es ist nun bemerkenswerth, dass, wie die vorliegenden Beobachtungen zeigen, das Thallium sich anders verhält, indem es wohl in verdünnter Lösung die Drehung der Weinsäure erhöht, in concentrirterer dagegen dieselbe erheblich vermindert.

[1] l. c. S. 1076.

[2] Archives des sciences physiques et naturelles Genève, t. 26, p. 338.

[3] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Cl., *47*, 460 (1888).

Digitized by Google

Trägt man die für die Drehung des neutralen Thalliumtartrates und einer Weinsäurelösung von gleichem Gehalt an Weinsäure gewonnenen Zahlen [1] in ein Coordinatennetz ein, so zeigt sich deutlich, dass die so erhaltenen beiden Curven einen Durchschnittspunkt haben, d. h. dass bei einer bestimmten Concentration das nicht active Thallium auf das Drehungsvermögen ohne Einfluss ist.

Ich enthalte mich vorläufig weiterer Schlussfolgerungen, hoffe aber, über die Fortsetzung dieser Versuche, welche auch auf andere active Säuren ausgedehnt werden, bald ausführlicher berichten zu können.

---

[1] Die Zahlen für die Weinsäure sind theils den directen Beobachtungen von Landolt und Sonnenthal entnommen, theils aus der von Landolt aufgestellten Interpolationsformel berechnet.

Digitized by Google

XXV. SITZUNG VOM 30. NOVEMBER 1893.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Ebner macht die Mittheilung, dass die k. k. Universität in Graz am heutigen Tage die Jubelfeier der dreissigjährigen Thätigkeit des wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie Herrn Regierungsrathes Dr. Alexander Rollet als Professor der Physiologie an der medicinischen Facultät dieser Universität begeht und überreicht der Akademie im Namen der Verfasser ein Exemplar der dem Jubilar aus diesem Anlasse von seinen früheren und gegenwärtigen Assistenten gewidmeten Festschrift.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium (Marine-Section) übermittelt das von dem k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant Herrn Wilhelm Kesslitz vorgelegte Elaborat über die unter dessen Leitung in Gemeinschaft mit dem k. u. k. Linienschiffs-Fähnrich Herrn Sigmund Schluet v. Schluetenberg im Jahre 1893 im Auftrage der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ausgeführten »Erdmagnetischen Beobachtungen in Bosnien und in der Herzegowina«.

Der Secretär übergibt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Leopold Dietmann vulgo Leo Diet, k. u. k. Lieutenant a. D., Historien- und Porträtmaler in Wien, welches die Aufschrift trägt: »Perspectograph«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Dr. B. Max Lersch in Aachen, betitelt: »Notizen über die Kometenerscheinungen in früheren Jahrhunderten« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium an der Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

Digitized by Google

1. Ad. Lieben: »Über Bestimmung von Ameisensäure«.
2. L. Panics: »Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure«.
3. J. König: »Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine Arbeit aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium in Wien: »Über einige Derivate der δ-Oxycapronsäure« von Julius Zellner.

Herr Anton Handlirsch, Assistent am k. k. naturhistorischen Hofmuseum in Wien, überreicht den VII. Theil seiner »Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bergbohm, J., Entwurf einer neuen Integralrechnung auf Grund der Potential-, Logarithmal- und Numeralrechnung. II. Heft: Die irrationalen, experimentalen, logarithmischen und cyclometrischen Integrale. Leipzig, 1893; 8°.

Cayley, A., The collected Mathematical Papers. Vol. VI. (Mit dem Porträt des Verfassers.) Cambridge, 1893; 4°.

Fleischl von Marxow, Ernst, Gesammelte Abhandlungen. I. Anatomie; II. Physiologie; III. Physik; IV. Vermischte Schriften. (Mit dem Porträt des Verfassers und einer biographischen Skizze von Prof. Sigm. Exner). Herausgegeben von Dr. Otto Fleischl von Marxow. Leipzig, 1893; 8°.

Digitized by Google

Über Bestimmung von Ameisensäure

von

Adolf Lieben,

w. M. k. Akad.

Die stark reducirenden Eigenschaften der Ameisensäure legen den Gedanken nahe, diese Säure mit Hilfe von Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. In der That hat, wie ich allerdings erst lang nach Abschluss meiner Versuche entdeckte, schon Peán de Saint-Gilles in seiner Abhandlung über die oxydirenden Wirkungen des Permanganates[1] darauf hingewiesen, dass sich auf dieses Verhalten eine Bestimmung der Ameisensäure gründen lässt. Sein Verfahren ist jedoch in der Ausführung etwas verschieden von dem meinigen, da er zwar auch (sowie ich) die Ameisensäure in alkalischer Lösung oxydirt, aber dann den Versuch in saurer Lösung zu Ende führt, während ich die ganze Bestimmung in alkalischer Lösung durchführe, was vielleicht mit Rücksicht auf mancherlei Anwendungen, die mein Verfahren auch in anderen Fällen finden könnte, von einigem Interesse ist.

Schon meine ersten Versuche zeigten mir, dass sich mit Anwendung des gewöhnlichen Verfahrens, d. h. in sauerer Lösung, die Bestimmung der Ameisensäure nicht wohl durchführen lässt. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Einwirkung nur sehr langsam; beim Erhitzen tritt Verlust an Ameisensäure ein, und wollte man sich davor durch Anwendung eines Rückflusskühlers schützen, so würde der zur Verwendung kommende Kork neue Fehler verursachen. Aber selbst abgesehen von diesen Übelständen lässt sich die Methode desshalb

[1] Ann. de Chim. et de Phys. (3), 55, p. 374 (1859).

Digitized by Google

nicht gebrauchen, weil unter allen Umständen, selbst bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses von Schwefelsäure, die Abscheidung von Braunstein sich nicht vermeiden lässt.

Es wurde nun versucht, die volumetrische Bestimmung der Ameisensäure mittelst Permanganat ohne Zusatz von Schwefelsäure, vielmehr bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium, durchzuführen, wobei man erwarten konnte, dass die Reaction im Sinne der Gleichung verläuft:

$$3KCHO_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2K_2CO_3 + KHCO_3 + H_2O.$$

Die Erfahrung hat diese Erwartung bestätigt und gezeigt, dass sich auf diese Weise eine sehr befriedigende Bestimmung der Ameisensäure erreichen lässt.

Zu den folgenden sieben Versuchen wurden je 10 *cm*³ einer verdünnten Ameisensäurelösung, die nach alkalimetrischer Titration 0·0607 *g* Ameisensäure enthielten, verwendet:

1. Mit wenig mehr Natriumcarbonat als zur Neutralisation der Säure erforderlich, versetzt und die Titration mit Kaliumpermanganatlösung bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 40·99 *cm*³.

2. Ebenso durchgeführt. Verbraucht 41·15 *cm*³.

3. Die Titration mit Permanganat unter Erwärmen im Wasserbade durchgeführt, sonst wie vorstehend verfahren. Verbraucht 41·25 *cm*³.

4. Mit circa doppelt so viel Natriumcarbonat wie in Versuch 1 versetzt und die Titration mit Permanganat bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41·17 *cm*³.

5. Mit circa dreimal so viel Natriumcarbonat als in 1 versetzt und die Titration mit Permanganat unter zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade durchgeführt. Verbraucht 41·24 *cm*³.

6. Mit circa fünfmal so viel Natriumcarbonat versetzt als in Versuch 1 und die Titration mit Permanganat bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41·1 *cm*³.

7. Mit erheblichem (nicht gemessenen) Überschuss von Natriumcarbonat versetzt und die Chamäleontitration bei Zimmertemperatur durchgeführt. Verbraucht 41·35 *cm*³.

100 *cm*³ der angewandten Permanganatlösung oxydiren 0·594823 *g* als Ferrosalz dargebotenes Eisen zu Ferrisalz, daher

Digitized by Google

im Sinne der oben gegebenen Gleichung 0·146545 *g* Ameisensäure zu Kohlensäure. Aus den angeführten sieben Versuchen berechnen sich danach folgende Werthe für den Ameisensäuregehalt von 10 *cm*³ der angewandten Lösung:

1. 0·060069 *g* Ameisensäure.
2. 0·060303 »
3. 0·060450 »
4. 0·060333 »
5. 0·060435 »
6. 0·06023 »
7. 0·060596 »

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, recht befriedigend überein.

Ein kleiner Übelstand der Methode liegt darin, dass, namentlich beim Arbeiten in der Kälte, der Braunsteinniederschlag sich nicht rasch absetzt, wodurch die Beurtheilung, ob die überstehende Flüssigkeit gefärbt ist, erschwert wird; doch kann durch Erwärmung im Wasserbade diesem Übelstande begegnet und eine erhebliche Zeitersparniss erzielt werden, ohne dass die Genauigkeit der Bestimmung (siehe Versuch 3 und 5) dadurch leidet.

Die durch das zugesetzte Permanganat hervorgerufene Färbung der Flüssigkeit verschwindet, besonders gegen Ende der Titration, nicht alsogleich; daher muss abgewartet werden, ob die Rosafärbung der Flüssigkeit durch längere Zeit sich erhält. Bei den bei Zimmertemperatur durchgeführten Versuchen habe ich meistens das mit einer Glasplatte bedeckte Becherglas zur Controle über Nacht stehen lassen und gefunden, dass, wenn die Titration beendet war, die Färbung sich behauptete. Wendet man Erwärmung an, so genügt natürlich viel kürzere Zeit, um aus der Persistenz der Färbung auf Beendigung der Titration zu schliessen.

Aus den angeführten Versuchen lässt sich ferner entnehmen, dass ein Zusatz von mehr oder weniger Natriumcarbonat zum ameisensauren Salz für die Bestimmung der Ameisensäure ohne Bedeutung ist.

Zur Controle der angewandten Ameisensäure wurde durch Digestion mit Calciumcarbonat ein Calciumsalz dargestellt und

Digitized by Google

dessen Metallgehalt bestimmt. 0·3922 *g* im Toluolbade getrocknetes Calciumsalz lieferten 0·4091 *g* $CaSO_4$, enthalten daher 30·67% Calcium. Der theoretische Calciumgehalt von ameisensaurem Calcium beträgt 30·77%.

Die vorstehend beschriebenen Versuche, welche zeigen, dass sich Ameisensäure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumcarbonat sehr gut mittelst Kaliumpermanganat titriren lässt, sind bereits im Jahre 1891 ausgeführt worden. Seitdem habe ich oft Gelegenheit gehabt, diese Methode anzuwenden und mich von ihrer Brauchbarkeit und Verlässlichkeit zu überzeugen. Einige Versuche mögen als weitere Belege hier Platz finden.

8. 6 cm^3 einer Ameisensäurelösung, welche nach alkalimetrischer Titration 0·1817 *g* Ameisensäure enthielten, erforderten nach Übersättigung mit Soda 125·18 cm^3 Kaliumpermanganatlösung (die Titration in der Wärme ausgeführt), woraus sich ein Gehalt von 0·1834 *g* Ameisensäure berechnet.

9. 0·0997 *g* im Toluolbade getrocknetes ameisensaures Baryum in Wasser gelöst, mit überschüssiger Soda versetzt, erforderten bei der in der Wärme ausgeführten Chamäleontitration 27·5 cm^3 Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 0·0403 *g* Ameisensäure, während sich theoretisch 0·04037 *g* Ameisensäure berechnen.

10. 0·2672 *g* im Toluolbade getrocknetes ameisensaures Baryum in Wasser gelöst und mit überschüssiger Soda versetzt erforderten bei der unter Erwärmen ausgeführten Chamäleontitration 73·95 cm^3, entsprechend 0·10837 *g* Ameisensäure, während sich theoretisch 0·1082 *g* Ameisensäure berechnen. (Der Baryumgehalt desselben Präparates war zu 60·37% gefunden worden, während die Theorie 60·39% Baryum verlangt; das Präparat war also reines ameisensaures Baryum.)

An Genauigkeit dürfte die beschriebene Methode wohl die bisher zur Bestimmung der Ameisensäure von verschiedenen Forschern angewandten Methoden übertreffen. Dagegen ist ihre Anwendbarkeit durch den Umstand beschränkt, dass sie die Abwesenheit anderer durch Permanganat oxydirbarer Substanzen voraussetzt. In dieser Beziehung schien mir die von Scala[1]

[1] Gazzetta chim. ital., XX, p. 393 (1890).

Digitized by Google

zur Bestimmung der Ameisensäure vorgeschlagene Methode, die auf die Reduction des Mercurichlorids zu Mercurochlorid gegründet ist, wesentliche Vorzüge zu besitzen, da nicht viele Substanzen diese Reaction mit Ameisensäure gemein haben. Die ersten Versuche, die ich zur Prüfung dieser Methode ausführte, lieferten jedoch ein recht unbefriedigendes Ergebniss, und ich wurde dadurch genöthigt, eine längere Reihe von Versuchen anzustellen, um die Bedingungen, von denen das Gelingen der Bestimmung abhängt, und den Grad der dabei erreichbaren Genauigkeit zu ermitteln.

I. 10 cm^3 einer wässerigen Lösung von reiner Ameisensäure wurden mit gestellter Kalilauge unter Anwendung von Lakmuspapier genau austitrirt, woraus sich der Gehalt an Ameisensäure $= 0{\cdot}3029\,g$ ergab. Eben diese genau neutralisirte Lösung wurde nun nach Scala's Angaben mit Quecksilberchlorid im Überschuss versetzt, zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und der entstandene Calomelniederschlag auf bei 100° getrocknetem gewogenen Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen $= 1{\cdot}9509\,g$. Daraus berechnen sich im Sinne der Gleichung:

$$KCHO_2 + 2\,HgCl_2 = 2\,HgCl + KCl + HCl + CO_2$$

$0{\cdot}19034\,g$ Ameisensäure, d. i. nicht viel mehr als die Hälfte der factisch vorhandenen Menge.

Es stellte sich nun heraus, dass die Reaction nicht beendet war, denn als das Filtrat vom Calomelniederschlage weiter im Wasserbade unter neuerlichem Zusatz von Mercurichlorid erhitzt wurde, entstand abermals ein Niederschlag, der nach sechsstündiger Digestion abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wurde. Dieser zweite Niederschlag wog $0{\cdot}3842\,g$.

Das Filtrat vom zweiten Niederschlage lieferte bei weiterem zehnstündigen Erhitzen im Wasserbade einen dritten Niederschlag $= 0{\cdot}1118\,g$ HgCl. Auch damit war die Reaction noch nicht zu Ende geführt, denn das Filtrat unter Zusatz von Mercurichlorid durch weitere 12 Stunden im Wasserbade erhitzt gab noch immer einen, wenn auch geringen, Niederschlag, der nicht gewogen wurde. Das Gewicht der successive erhaltenen drei Calomelniederschläge zusammen betrug $2{\cdot}4469\,g$,

Digitized by Google

entsprechend 0·23874 *g* Ameisensäure, während 0·3029 *g* gefunden werden sollte.

Dieser Versuch hat gezeigt, dass wenigstens unter den obwaltenden Umständen die Reaction zwischen Ameisensäure und Mercurichlorid sich nur äusserst langsam vollständig vollzieht und legt auch die Vermuthung nahe, dass ein Verlust an Ameisensäure leicht eintreten kann. Denn da in der Reaction Salzsäure gebildet wird, so dürfte Ameisensäure frei werden und während der langen Digestion in der Wärme mit den Wasserdämpfen weggehen. In den folgenden zwei Versuchen bemühte ich mich daher, diese Fehlerquelle, das einemal durch Zusatz von Kaliumbutyrat, das anderemal durch Verwendung eines zugeschmolzenen Rohres zu beseitigen.

II. 10 cm^3 der obigen Ameisensäurelösung (enthaltend 0·3029 *g* Ameisensäure) wurden genau neutralisirt, mit etwas buttersaurem Kalium und überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt und durch sieben Stunden im Wasserbade erhitzt. Da aus einem Gemenge von ameisensaurem und buttersaurem Salz auf Zusatz einer kleinen Menge Mineralsäure beim Erhitzen erfahrungsmässig Buttersäure abdestillirt, so konnte man erwarten, durch diese Versuchsanordnung einen Verlust an Ameisensäure hintanzuhalten. Der in diesem Falle erhaltene Niederschlag von Mercurochlorid bei 100° getrocknet wog 2·3261 *g*. Das Filtrat von diesem Niederschlag, unter Zusatz von Mercurichlorid durch weitere 11 Stunden im Wasserbade digerirt, lieferte einen zweiten Niederschlag von 0·0682 *g* Hg Cl. Das Filtrat vom zweiten Niederschlage gab bei 12stündigem Erhitzen im Wasserbade abermals einen kleinen Niederschlag, der aber nicht gewogen wurde.

Wie man sieht, hat dieser II. Versuch so ziemlich die gleichen Resultate wie der I. Versuch, d. h. zu wenig Ameisensäure, ergeben.

III. Eine Ameisensäurelösung, die 0·168 *g* Ameisensäure enthielt, wurde genau neutralisirt und mit etwas mehr Mercurichlorid, als theoretisch erforderlich ist, in ein Glasrohr eingeschlossen, darauf durch 20 Stunden auf 102° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der darin entstandene Niederschlag von Mercurochlorid auf ein gewogenes Filter gebracht,

Digitized by Google

bei 100° getrocknet und gewogen = 1·558 *g* HgCl. Das Filtrat wurde noch weiter durch 26 Stunden im Wasserbad erhitzt, gab aber nur mehr Spuren eines Niederschlages.

Obgleich also in diesem Versuch auf eine höhere Temperatur als sonst erhitzt wurde und jede Möglichkeit eines Verlustes an Ameisensäure ausgeschlossen ist, hat doch die Bestimmung noch um circa 10% zu wenig gegeben, denn 1·558 *g* HgCl entspricht 0·152 *g* Ameisensäure (statt 0·168 *g*).

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, zu ermitteln, ob der Gang der Reaction, respective die Vollständigkeit, mit der sie sich vollzieht, und die Zeit, die dafür erforderlich ist, von dem Mengenverhältnisse des Mercurichlorids zur Ameisensäure erheblich beeinflusst wird. Theoretisch sind im Sinne der oben für die Reaction aufgestellten Gleichung 11·8 Theile Mercurichlorid für 1 Theil Ameisensäure erforderlich.

IV. Eine Lösung, die 0·3009 *g* Ameisensäure laut alkalimetrischer Bestimmung enthielt, wurde, nach genauer Neutralisation, mit einer Lösung von 4 *g* Mercurichlorid (d. i. um ein Siebentel mehr als die theoretische Menge) versetzt und durch vier Stunden im Wasserbade erhitzt. Der getrocknete Niederschlag von Mercurochlorid wog 2·3839 *g*. Ohne Zweifel hätte das Filtrat bei fortgesetzter Digestion noch einen zweiten Niederschlag geliefert, doch wurde der Versuch nicht fortgesetzt, da er offenbar zu ähnlichen Ergebnissen wie die Versuche I und II geführt, d. h. zu wenig Ameisensäure ergeben hätte.

V. 0·3013 *g* Ameisensäure in wässeriger Lösung wurden mit titrirter Lauge genau neutralisirt und mit einer Lösung von 12 *g* Mercurichlorid (circa das $3^1/_3$-fache der theoretischen Menge) durch vier Stunden im Wasserbade erhitzt. Der abfiltrirte getrocknete Niederschlag von Mercurochlorid wog 2·8926 *g*. Das Filtrat davon lieferte bei weiterer 12stündiger Digestion im Wasserbade einen zweiten Niederschlag, der 0·1302 *g* wog. Die beiden Niederschläge zusammen wiegen also 3·0228 *g*, entsprechend 0·2949 *g* Ameisensäure (statt 0·3013 *g*). Diesmal wurden also, offenbar in Folge des angewandten grossen Überschusses von Mercurichlorid, 97·87%

Digitized by Google

der Ameisensäure gefunden, somit ein wenigstens annähernd richtiges Resultat erreicht.

VI. 0·3013 *g* Ameisensäure in wässeriger Lösung wurden mit titrirter Lauge genau neutralisirt und mit einer Lösung von 20 *g* Mercurichlorid (circa das 5·6fache der theoretisch erforderlichen Menge) durch $4^1/_2$ Stunden im Wasserbade erhitzt. Der abfiltrirte, bei 100° getrocknete Niederschlag wog 3·0796 *g*. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde noch durch weitere 24 Stunden im Wasserbade erhitzt und lieferte einen zweiten Niederschlag, der 0·0446 *g* wog. Das Filtrat davon gab bei weiterem Erhitzen nur mehr Spuren eines Niederschlages. Die beiden Niederschläge zusammen, d. i. 3·1242 *g* Mercurochlorid, entsprechen 0·3048 *g* Ameisensäure (statt 0·3013 *g*). Es wurden also 101·16% gefunden.

Aus den dargelegten Versuchen, von denen blos die zwei letzten zu brauchbaren Resultaten geführt haben, ergibt sich, dass die Menge des zugesetzten Mercurichlorids von sehr wesentlichem Einfluss ist und dass Scala's Methode nur dann eine richtige Bestimmung der Ameisensäure ermöglicht, wenn ein sehr beträchtlicher Überschuss von Mercurichlorid zugesetzt wird. Wohl hat Scala selbst angegeben, dass man der neutralisirten Ameisensäure einen Überschuss von Mercurichlorid zusetzen soll (wie dies auch in sämmtlichen vorstehenden Versuchen geschehen ist), aber er hat nicht hervorgehoben, dass dieser Überschuss ungewöhnlich gross sein muss und dass von der Grösse dieses Überschusses das Gelingen der Ameisensäurebestimmung abhängt. Nach den gemachten Erfahrungen muss der Zusatz an Mercurichlorid dem Gewichte nach ungefähr das 50fache der Ameisensäure oder mindestens das vierfache der theoretisch erforderlichen Menge betragen. Es wird ferner zu empfehlen sein, nicht blos zwei Stunden, wie Scala vorschreibt, sondern etwa sechs bis acht Stunden im Wasserbade zu erhitzen, ehe man den entstandenen Niederschlag von Mercurochlorid abfiltrirt. Auch dann noch darf man nicht verabsäumen, das Filtrat durch längere Zeit im Wasserbade weiter zu erhitzen, um sich zu überzeugen, ob die Reaction zu Ende gekommen ist. Eine blosse Trübung braucht man nicht zu beachten, da ja 1 *cg*

Digitized by Google

Mercurochlorid nur circa 1 *mg* Ameisensäure entspricht; entsteht aber nachträglich ein erheblicher Niederschlag, so muss er natürlich berücksichtigt werden.

Dass Scala diese für das Gelingen seines Verfahrens wesentlichen Bedingungen übersehen und trotzdem zu richtigen Resultaten gelangen konnte, dürfte wohl damit zusammenhängen, dass er mit sehr kleinen Mengen Ameisensäure gearbeitet hat und daher wahrscheinlich grosse Überschüsse von Mercurichlorid verwenden mochte, ohne sich der massgebenden Bedeutung dieses Umstandes bewusst zu werden.

Zum Schluss ergreife ich gern die Gelegenheit, Herrn J. Kreidl, der mich bei der Ausführung der Versuche zur Controle des Scala'schen Verfahrens in wirksamer Weise unterstützt hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Synthese des Gentisins

von

St. v. Kostanecki und **J. Tambor.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bern.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1893.)

Vor zwei Jahren hat der Eine von uns [1] mitgetheilt, dass der Farbstoff der Enzianwurzel, das Gentisin $C_{14}H_{10}O_5$, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1·7) entmethylirt wird und eine neue Verbindung das Gentisein $C_{13}H_8O_5$ liefert. Das Gentisin wäre also der Monomethyläther des Gentiseins, welche Auffassung darin eine Bestätigung findet, dass im Gentisein durch die Acetylirungsmethode drei Hydroxyle nachweisbar sind, während aus dem Gentisin, wie Hlasiwetz und Habermann [2] gefunden haben, nur ein Diacetylproduct erhalten wird. Kurz nachher haben Schmidt und der Eine von uns [3] den Beweis hiefür geliefert, indem sowohl das Gentisin als auch das Gentisein beim Methyliren dasselbe Endproduct, den Gentisinmonomethyläther ergaben.

Die Identität des Gentisinmonomethyläthers und des Gentiseindimethyläthers wurde durch directe Vergleichung und durch Darstellung ihrer Acetylverbindungen festgestellt. Wir haben noch die Benzoylverbindungen der beiden Äther erhalten und bei diesen Derivaten ebenfalls vollständige Übereinstimmung gefunden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 205

[2] Liebig's Annalen, 175, 74.

[3] Monatshefte für Chemie, 12, 318.

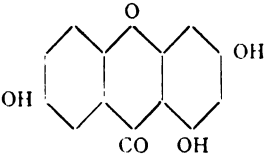
Digitized by Google

Benzoyl-Gentisinmonomethyläther (Benzoyl-Gentiseindimethyläther) $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Gentisinmethyläthers mit verdünnter Natronlauge, so erhält man ein schwer lösliches, gelbes Natronsalz. Dasselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter Natronlauge suspendirt und mit Benzoylchlorid versetzt. Beim starken Schütteln verschwand die gelbe Farbe des Salzes fast vollständig und es entstand ein weisser, in Natronlauge unlöslicher Niederschlag, der aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so aus beiden Äthern weisse, glänzende, büschelförmig vereinigte Nadeln, die denselben Schmelzpunkt (197°) besassen. Die Benzoylverbindung des Gentiseindimethyläthers wurde analysirt: 0·2051 *g* Substanz gaben 0·5248 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_6$
C.....	69·78	70·21%
H.....	4·25	4·25

Nach der Feststellung der Beziehung der beiden in Rede stehenden Farbstoffe zu einander war die Frage nach der Constitution des Gentisins mit der vollständigen Erforschung des Gentiseins auf's Engste verknüpft. Das letztere erschien uns deswegen einer näheren Untersuchung zugänglich, als es, wie bereits früher hervorgehoben, die grössten Analogien mit den Oxyxanthonen zeigte und seiner Zusammensetzung nach ein Trioxyxanthon sein konnte. Schmidt und der Eine von uns haben auch erwähnt, dass man sich auf Grund der Thatsache, dass es bei der Kalischmelze in Hydrochinoncarbonsäure und Phloroglucin zerfällt, eine Vorstellung über die Lagerung der Hydroxylgruppen machen könnte, so dass dem Gentisein die Constitution



zukommen würde.

Digitized by Google

Wenn auch der Befund, dass das Gentisein Thonerdebeize anfärbt, gegen die obige Formel, die keine Hydroxylgruppen in Orthostellung enthält, zu sprechen schien, so war es doch geboten, die Paarung der Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin zu einem Trioxyxanthon zu untersuchen und die entstandene Verbindung mit dem Gentisein zu vergleichen. Da die Hydrochinoncarbonsäure die Xanthoncondensation bei der Copulirung mit Resorcin (Euxanthonsynthese) ohne Schwierigkeiten eingeht und das Phloroglucin bei der Paarung mit Salicylsäure und ihren Homologen von allen Phenolen die besten Ausbeuten liefert, so glaubten wir, aus den erwähnten Componenten leicht das gewünschte Trioxyxanthon erhalten zu können.

Der Versuch zeigte aber, dass wir uns in unseren Erwartungen arg getäuscht hatten, indem die ersten Destillationen nur Spuren eines gelbgefärbten Sublimats ergaben, während fast die gesammte Reactionsmasse als kohliger Rückstand zurückblieb. Da wir jedoch mit der geringen Menge der erhaltenen gelben Nadeln bei der Behandlung mit Natriumamalgam dieselbe Färbung wie beim Gentisein erhielten, so musste die Darstellung dieses Trioxyxanthons in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge um so nothwendiger erscheinen.

Alle Versuche, das Essigsäureanhydrid durch ein anderes wasserentziehendes Mittel zu ersetzen, blieben erfolglos.

Es blieb uns nichts übrig, als der Versuch, die zuerst gewählte Methode so auszuarbeiten, dass wesentlich grössere Ausbeuten zu erwarten wären. Von der Vermuthung ausgehend, dass möglicherweise gerade die Tendenz des Phloroglucins mit Salicylsäuren Xanthoncondensationen einzugehen, bei der Paarung mit der Gentisinsäure die Entstehung von Oxydixanthonen verursacht, die bei der Destillation, da sie schwer sublimiren, verkohlen und die Ausbeute beeinträchtigen, wendeten wir nur so viel Essigsäureanhydrid an, als gerade zur Lösung der beiden Substanzen genügte. Es zeigte sich aber bald, dass diese Vorsicht allein nicht genügt, man muss vielmehr ausserdem noch den Gang der Destillation mit besonderer Sorgfalt leiten. Die besten Bedingungen sind, unseren Beobachtungen nach, die folgenden:

Digitized by Google

Gentisinsäure und Phloroglucin werden in äquimolecularer Menge innig gemischt und mit der zur Lösung nöthigen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Es ist zweckmässig, nur wenige Gramme des Gemisches auf einmal in kleinen Retorten zu verarbeiten. Man destillirt das Essigsäureanhydrid so rasch als möglich ab, und sobald die dunkle Masse dickflüssig geworden ist, erhitzt man die Retorte mehrere Stunden lang mit sehr kleiner Flamme. Allmälig setzen sich im Retortenhalse kleine, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nädelchen an, die mit Alkohol aufgenommen werden.

Nach dem Einengen der Lösung und Wasserzusatz bis zur beginnenden Trübung erhielten wir einen Krystallbrei, der indessen unter dem Mikroskop kein einheitliches Aussehen zeigte. Wahrscheinlich waren den Krystallen des Trioxyxanthons noch Spuren von Acetyl-Hydrochinon und Acetyl-Phloroglucin beigemischt. Um eine Trennung von diesen Acetylderivaten zu bewirken, wurde das Product in Alkali aufgelöst, filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Diese Reinigungsmethode hat aber den Nachtheil, dass das Acetyl-Hydrochinon bei Gegenwart von Alkali durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und schwer zu entfernende Verunreinigungen liefert. Der erhaltene Niederschlag war stets schwach bräunlich gefärbt, trotzdem wir, um die Oxydation des Hydrochinons zu verhüten, die alkalische Lösung rasch filtrirten und sie sofort in verdünnte Salzsäure einfliessen liessen. Einige Vorversuche belehrten uns bald, dass bei der geringen Menge der Substanz eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht leicht zu erzielen war. Wir zogen daher die sichere, wenn auch verlustreiche Reinigungsmethode — die Sublimation — vor. Dieselbe wurde mit kleinen Quantitäten der scharf getrockneten Substanz zwischen zwei Uhrgläsern ausgeführt. Das gesammelte Sublimat ergab alsdann nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine, zu Gruppen vereinigte Nädelchen, die sehr schwach gelb gefärbt waren und denselben Schmelzpunkt (315°) wie das aus Gentisin dargestellte Gentisein besassen.

Die Natriumamalgamreaction und die Thatsache, dass dieses Trioxyxanthon Thonerdebeize gelb anfärbte, liessen keinen Zweifel übrig, dass hier in der That das Gentisein vorlag.

Digitized by Google

Um jedoch die Identität streng zu beweisen, war die Bestimmung des Krystallwassers erwünscht, da dieses gerade für das Gentisein ausserordentlich charakteristisch ist.

Trotzdem die Ausbeute an dem Destillate bedeutend schlechter als bei allen bisher im hiesigen Laboratorium dargestellten Oxyxanthonen ist, und die umständliche Reinigungsmethode noch mit starken Verlusten verbunden ist, gelang es uns schliesslich, 0·4 *g* des reinen Gentiseins zu erhalten. Wir mussten aber eine grosse Anzahl von Retorten aufstellen, da die Ausbeute an dem reinen Producte unter 0·2% der angewandten Gentisinsäure ist.

0·4008 *g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0·0528 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_5+2H_2O$
H_2O.....	12·67	12·86%

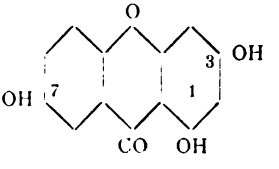
Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1889 *g* Substanz gaben 0·4456 *g* CO_2 und 0·0626 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_5$
C.....	64·33	63·93%
H.....	3·17	3·28

Die bei der Krystallwasserbestimmung des natürlichen Gentiseins früher gefundenen Zahlen sind 12·87%, somit findet auch in diesem Punkte vollständige Übereinstimmung statt. Zum Überfluss haben wir noch die Acetylverbindung dargestellt und den richtigen Schmelzpunkt (226°) gefunden.

Durch die Synthese des Gentiseins ist seine Formel unzweideutig festgestellt, weswegen man nun diesen Namen fallen lassen kann; es ist das 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon:



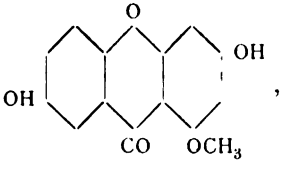
Digitized by Google

Da das Gentisein, wie nun bewiesen ist, keine Hydroxylgruppen in der Orthostellung enthält, so sollte man erwarten, dass es sich indifferent gegen Beizen verhalten würde. Es färbt indessen, wie bereits früher mitgetheilt, Thonerdebeize gelb an. Die Färbungen sind allerdings nicht intensiv, doch unverkennbar.

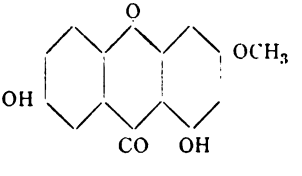
Diese Thatsache ist um so auffallender, als das 1-, 2-, 3-Monooxyxanthon, das Euxanthon, das 1-, 3-Isoeuxanthon und auch das Gentisin, Verbindungen, die die Hydroxyle in derselben Stellung nur in geringerer Anzahl enthalten, Beizen absolut nicht anzufärben vermögen.

Es ist vor der Hand nicht mit Bestimmtheit zu ersehen, wie man diese Thatsache mit der Theorie der beizenziehenden Farbstoffe in Einklang bringen kann. Dass die von dem Einen von uns hervorgehobenen Regelmässigkeiten thatsächlich existiren, beweisen nicht nur die in den erwähnten Mittheilungen angeführten Beispiele, sondern mehrere Beobachtungen, die nach der Aufstellung der Theorie über die beizenziehenden Farbstoffe sowohl in der wissenschaftlichen Literatur, als auch durch Mittheilungen aus der Praxis bekannt geworden sind. Indessen müssen wir darauf aufmerksam machen, dass unter den auf ihr Färbevermögen untersuchten Substanzen die nichtfärbenden Abkömmlinge in relativ geringerer Anzahl geprüft worden sind. Das von der Regel abweichende Verhalten des Gentiseins lässt jedenfalls die Untersuchung polyhydroxylirter Farbstoffe, die keine Hydroxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten, wünschenswerth erscheinen.

Als nach den obigen Versuchen die Muttersubstanz des Gentisins synthetisch dargestellt war, handelte es sich nun darum, diesen Pflanzenfarbstoff selbst, wie er in der Enzianwurzel vorkommt, künstlich zu erhalten. Der am nächsten liegende Weg war, durch partielle Methylirung in das Gentisein nur eine Methylgruppe einzuführen. Der Theorie nach können allerdings drei Monomethyläther entstehen:

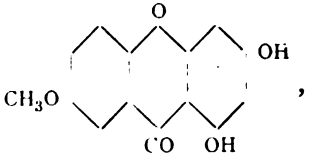


,



Digitized by Google

und



indessen war die Bildung nur zweier Äther zu erwarten, indem Dreher und der Eine von uns[1] gezeigt haben, dass das in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxyl bei den Oxyxanthonen nicht methylirt wird.

Der Versuch verlief recht günstig, da wir in dem Reactionsproducte nur einen Monomethyläther auffinden konnten und derselbe sich mit dem natürlichen Gentisin identisch erwies.

Da die Beschaffung des synthetischen Gentiseins in der erforderlichen Menge mit grossen Schwierigkeiten verknüpft gewesen wäre, so waren wir gezwungen, das aus dem Gentisin durch Entmethyliren dargestellte Gentisein zu diesem Versuche anzuwenden.

Dass aber dieses Gentisein absolut frei von Gentisin war, beweist die Krystallwasserbestimmung

1·319*g* Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·1688*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_5 + 2\,H_2O$
H_2O	12·72%	12·86%

1 Molekül des Gentiseins wurde nun mit 1 Molekül Kalihydrat und etwas mehr als 1 Molekül Methyljodid in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt bis zur Verjagung des Methylalkohols auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen. Hiebei ging der grösste Theil in Lösung, das Ungelöste bestand aus dem Natronsalze des Gentiseindimethyläthers. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen schwach gelb gefärbten, flockigen Niederschlag, der behufs Reinigung von unangegriffenen Gentisein mehrmals

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 26, 71.

Digitized by Google

aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen gelben Nädelchen besassen denselben Schmelzpunkt, wie das natürliche Gentisin (267°) und gaben mit Natriumamalgam dieselbe Farbenreaction. Nach der üblichen Methode acetylirt, wurden aus beiden Präparaten weisse Nädelchen erhalten, die den von Hlasiwetz und Habermann angegebenen Schmelzpunkt (196·5°) besassen. Die Reinheit des synthetischen Acetyl-Gentisins haben wir noch durch eine Analyse controlirt.

0·1954 *g* Substanz gaben 0·4533 *g* CO_2 und 0·0798 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5(C_2H_3O)_2$
C	63·26	63·15%
H	4·53	4·09

Schliesslich haben wir nach der Methode von Schotten[1] die Benzoylverbindung des synthetischen Gentisins dargestellt. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol in dicken, blendend weissen Nadeln, die bei 192° schmolzen.

Die Benzoylverbindung des natürlichen Gentisins zeigte völlig dieselben Eigenschaften und ergab bei der Analyse:

0·1974 *g* Substanz gaben 0·5192 *g* CO_2 und 0·0716 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_5(COC_6H_5)_2$
C	71·73	72·10%
H	4·03	3·86

Hiernach ist an der Identität des Gentiseinmonomethyläthers mit dem natürlichen Gentisin wohl nicht zu zweifeln. Die Constitution des Gentisins bleibt aber trotz der Synthese noch nicht ganz aufgeklärt, denn zwischen den beiden möglichen Formeln (Formel II und III) lässt sich zur Zeit mit Sicherheit nicht entscheiden.

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XVII, 25, 45.

Digitized by Google

Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure

von

Lukas Panics.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Simonini[1] hat gezeigt, wie man durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der fetten Säuren zu Alkoholen gelangen kann, die das in der Säure an Carboxyl gebundene Radical enthalten. Auf diese Weise hat er auch im Sinne der Gleichung

$$2\,C_{15}H_{31}.CO_2Ag + 2\,J = 2\,AgJ + CO_2 + C_{15}H_{31}.CO_2C_{15}H_{31}$$

aus Palmitinsäure den palmitinsauren Pentadecylester und dann den Pentadecylalkohol selbst dargestellt, ohne ihn jedoch näher zu beschreiben.

Da dieser Alkohol bis dahin nicht bekannt war, so habe ich über Aufforderung des Herrn Prof. Lieben unternommen, ihn nach dieser Methode darzustellen und durch Überführung in einige Derivate genauer zu charakterisiren.

Die käufliche Palmitinsäure zeigte sich nicht genügend rein, um sie direct zu verwenden: Der Schmelzpunkt lag nicht, wie gefordert wird, bei 62°, sondern bei 59°. Auch stellte sich das Schmelzen nicht mit einemmale ein, sondern die Substanz verflüssigte sich partiell schon unterhalb 59°. Ausserdem war die käufliche Säure nicht rein weiss, sondern gelblich; sie löste sich in Alkohol nicht farblos und zeigte sogar talgartigen Geruch.

---

[1] M. 1892, S. 320 und 1893, S. 81.

Digitized by Google

Für die Reinigung habe ich zuerst Heintz's Methode der fractionirten Fällung mittelst Magnesiumacetat anzuwenden versucht, habe es aber dann vorgezogen die käufliche Säure einfach durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen, wobei ich ohne Schwierigkeit ein nach dem Trocknen über Schwefelsäure constant bei 62° schmelzendes Product erhielt, das schneeweiss war und sich in Alkohol ohne Färbung löste.

Darstellung des palmitinsauren Silbers.

Zu diesem Zweck wurde eine concentrirte alkoholische Lösung von Palmitinsäure ammoniakalisch gemacht und mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein Niederschlag aus, der einigemale mit warmem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde. Die Silberbestimmungen bei drei verschiedenen Bereitungen ergaben folgende Werthe:

I. 0·174 *g* Salz hinterliessen beim Glühen 0·043 Ag.
II. 0·1995 *g* Salz hinterliessen beim Glühen 0·037 Ag.
III. 0·213 *g* Salz hinterliessen beim Glühen 0·038 Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $AgC_{15}H_{31}O_2$
	I	II	III	
Ag.....	24·71	18·55	17·84	29·9

Offenbar bestanden sämmtliche analysirten Salze aus einem Gemenge von Palmitinsäure und palmitinsauren Silber. Die Reinigung des rohen Silbersalzes erfolgte in der Weise, dass man dasselbe in einer Flasche mit überschüssigem Äther in der Schüttelmaschine schüttelte, dann abfiltrirte und einigemale mit Äther nachwusch. Der Rückstand, den der ätherische Auszug hinterliess, zeigte einen Schmelzpunkt von 62°, entsprach also der Palmitinsäure. Eine Reinigung mittelst des Soxhlet'schen Extractionsapparates ergab ähnliche Resultate, wie das obige Verfahren.

Das nach einem von diesen beiden Verfahren mittelst Äther von anhängender Palmitinsäure befreite Silbersalz der

Digitized by Google

Palmitinsäure ist amorph, weiss glänzend, leicht und schwärzt sich selbst nicht am Sonnenlichte.

Eine Silberbestimmung zeigte, dass das Salz rein war, indem sie folgenden Werth lieferte:

0·264 *g* Salz lieferten nach dem Glühen 0·078 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet
Ag.....	29·56	29·9%

Darstellung von Pentadecylalkohol.

20 *g* gut getrockneten, reinen palmitinsauren Silbers wurden mit zerkleinerten Porzellanscherben und dann mit 7 *g* gepulverten und trockenen Jods innig vermengt. Das Gemenge kam in einen Kolben, der oben mit einem durchbohrten Pfropfen versehen war, in dessen Bohrung ein Glasrohr steckte, das mit zwei U-röhren verbunden war, von denen das erstere mit Schwefelsäure zur Aufhaltung der Feuchtigkeit, das zweite mit Barytwasser zur Beobachtung der CO_2-Entwicklung verbunden war und schliesslich durch ein langes Rohr in ein Becherglas tauchte, welches ebenfalls mit Barytwasser gefüllt war. Der Kolben wurde nun auf dem Ölbade bei 120° erhitzt. Es entwickelte sich gemäss der obigen Reaction CO_2, welche durch die Trübung des Barytwassers nachgewiesen wurde. Man erhitzt nun solange, bis dieselbe nicht mehr zunimmt, bis also keine CO_2 mehr entweicht. Dies dauert circa 2^h. Mehr als 20 *g* zu einem Versuche zu nehmen, erscheint nicht rathsam, da sonst die Ausbeute kleiner wird. Das Reactionsproduct wurde nun im Soxhlet'schen Apparate mehrere Stunden mit Äther extrahirt. Der entstandene palmitinsaure Pentadecyläther geht in den Äther über. Nach Verdunsten desselben wurde der Palmitinsäurepentadecylester nicht gereinigt, sondern mit überschüssigem alkoholischen Kali circa 40^h am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht und dann in eine heisse Chlorcalciumlösung geschüttet. Vom entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt, der Niederschlag wurde auf Thonplatten getrocknet und im Extractionsapparate mit Äther extrahirt. Dieses Ätherextract wurde mit Thierkohle entfärbt und abfiltrirt. Der Äther

Digitized by Google

wurde davon abgedunstet und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach dem Erstarren wurde er gepulvert und über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Der so dargestellte Pentacedylalkohol erschien als gelbliche, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die bei 43—44° schmolz. (Simonini gibt als Schmelzpunkt 45—46° an). Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·101 *g* lieferten 0·291 *g* CO_2 und 0·124 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{31}OH$
C	78·61%	78·9%
H	13·66%	14·03%

Überführung in Pentadecylbromid.

Der Pentadecylalkohol wurde wiederholt mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach vollendeter Reaction mit lauwarmem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte, hierauf in Äther gelöst und noch einigemale mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Das so erhaltene Product stellte eine braune, ölige Flüssigkeit dar, welche in der Kälte erstarrt und dann bei 14—15° schmilzt. Eine Brombestimmung (nach Carius) ergab folgendes Resultat:

0·1885 *g* Substanz lieferten 0·1223 *g* Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet
Br	27·61	27·49

Das erhaltene Product war also Pentadecylbromid $C_{15}H_{31}Br$.

Umwandlung des Pentadecylbromides in das Cyanid und in Palmitinsäure.

Das oben dargestellte Bromid wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem, reinen, festen Cyankalium versetzt und 48h am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde mit warmem Wasser behandelt, um das

Digitized by Google

überschüssige Cyankalium und entstandene Bromkalium zu entfernen. Die Reinigung des vermuthlich entstandenen Pentadecylcyanids, das übrigens schon früher von Krafft[1] und Staufer aus dem Amid der Palmitinsäure erhalten worden ist, wurde nicht ausgeführt, vielmehr wurde das Rohproduct behufs Umwandlung in Palmitinsäure mit 60%igem Alkohol und Kaliumhydrat mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt. Nach vollendeter Operation wurde der Alkohol abgedunstet, die erwärmte wässerige Flüssigkeit mit HCl versetzt, die so abgeschiedene Fettsäure mit Wasser mehrmals ausgekocht, in Äther gelöst, mit Thierkohle entfärbt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute war aber spärlich. Es konnte daher nur der Schmelzpunkt bestimmt werden, der bei 62° gefunden wurde, was für Palmitinsäure stimmt. Zur Elementaranalyse mangelte es an Substanz.

Darstellung des Pentadecylacetats.

Der Pentadecylalkohol wurde mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 20 Stunden bei 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit viel Wasser versetzt, wobei sich eine gelbliche, braune, ölartige Flüssigkeit ausschied, die noch längere Zeit mit Wasser digerirt, mit verdünnter Sodalösung, dann mit warmem Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert wurde. Sie siedete im Vacuum von 70 *mm* bei 230°, wobei eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit übergieng, die in der Kälte zu einer wachsartigen, weissen Masse erstarrte, welche bei 10—11° schmolz.

Die Elementaranalyse machte erhebliche Schwierigkeiten, insofern in wiederholten Analysen für Kohlenstoff sowohl als für Wasserstoff Zahlen erhalten wurden, die weder mit der präsumtiven Formel, noch auch unter einander stimmten. Die Substanz scheint sonach besonders schwer verbrennlich zu sein, und desshalb habe ich auf Prof. Lieben's Rath zuletzt die Verbrennung in der Weise durchgeführt, dass ich für die Aufnahme der Substanz ein Glasröhrchen benützte, das mit zwei Erweiterungen, die durch ein enges Rohr communicirten,

[1] B. 15, S. 1728.

Digitized by Google

versehen war. In die hintere Erweiterung wurde etwas geschmolzenes Kaliumchlorat gebracht, das an das Glas angeschmolzen wurde; in die vordere wurde die Substanz in der üblichen Weise eingesaugt. Leider konnte wegen Mangel an Material nur eine Verbrennung in dieser Weise ausgeführt werden.

0·116 *g* Substanz lieferten 0·321 *g* CO_2 und 0·1245 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $CH_3COOC_{15}H_{31}$
C.....	75·43	75·55
H.....	11·89	12·59

Darstellung der Pentadecansäure.

Die Oxydation des Alkohols wurde nach der Methode von Dumas und Stas[1] ausgeführt.[2] 2 *g* Alkohol wurden mit Kalikalk gemischt und in einem Rohre, das auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen mit einem durchbohrten Pfropfen versehen war, durch den ein rechtwinklig nach aufwärts gebogenes, zu einer Spitze angezogenes Glasröhrchen ging, im Kanonenofen erwärmt. Erst bei 245—250° begann Entwicklung von Wasserstoff, den man an der Spitze des Glasröhrchens auffangen und entzünden konnte. Doch brannte er nur kurze Zeit mit kaum sichtbarer Flamme. Nach $2^1/_2{}^h$ hörte die Wasserstoffentwicklung gänzlich auf, so dass man die Reaction als beendigt ansehen konnte. Über 250° wurde nicht erhitzt, weil sonst Zersetzung in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zu befürchten war. Das Reactionsproduct wurde dann mit Wasser versetzt und mit HCl übersättigt. Nach längerem Kochen schied sich eine geschmolzene Fettschichte an der Oberfläche ab, die nach dem Erkalten abgehoben, mit überschüssigem Barythydrat und Wasser eine Stunde gekocht,

[1] A. 35, S. 129.

[2] Zuerst wurden Vorversuche mit Äthal und Natronkalk ausgeführt. Ich erhitzte auf 240°, ohne Wasserstoff nachweisen zu können, und erst, nachdem ich anstatt Natronkalk Kalikalk anwendete, gelang der Versuch bei einer Temperatur von 250°. Darauf hat schon Hell bei seinen Versuchen mit dem Myricylalkohol (A. 223, S. 275) hingewiesen.

Digitized by Google

hierauf zur Trockne eingedampft und mit Äther im Soxhlet'schen Apparate extrahirt wurde, um den unangegriffenen Pentadecylalkohol zu entfernen. Das so dargestellte Barytsalz wurde mit HCl längere Zeit gekocht, die abgeschiedene Fettsäure in Äther gelöst, mit Thierkohle entfärbt, in Wasser mehrmals ausgekocht und der Äther abgedunstet. Es hinterblieb eine weisse, perlmutterglänzende krystallisirte Masse, die aus Benzol umkrystallisirt wurde und dann bei 50° schmolz. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

I. 0·1765 *g* Säure lieferten 0·189 *g* H_2O und 0·4777 *g* CO_2.
II. 0·1655 *g* Substanz lieferten 0·1800 *g* H_2O und 0·4465 *g* CO_2.

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{30}O_2$
	I	II	
C	73·82	73·59	74·38
H	11·9	12·08	12·39

Es lag also Pentadecansäure vor. Um die Identität noch sicherer constatiren zu können, wurde das Silbersalz auf dieselbe Weise dargestellt, wie oben das palmitinsaure Silber. Es erschien als amorphes, weisses Pulver, das bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferte:

0·362 *g* Substanz lieferten 0·256 *g* H_2O; 0·678 *g* CO_2 und 0·1115 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{29}AgO_2$
C	51·10	51·57
H	7·9	8·31
Ag	30·80	30·95

Das Salz wurde nun nach dem Kachlerischen[1] Verfahren im Vacuum trocken destillirt und zu diesem Zweck auf einem Schiffchen in ein einerseits zugeschmolzenes Glasrohr eingeführt, das andererseits mit einer Luftpumpe verbunden wurde. Ich erhitzte zuerst mit einer schwachen, dann mit zwei

[1] M. 1891, S. 338.

Digitized by Google

leuchtenden Gasflammen und beobachtete, wie sich unter Gasentwicklung ein bald erstarrendes Destillat in Tröpfchen an die Wand der Röhre ansetzte. Der Rückstand wurde zur Silberbestimmung verwendet.

0·3075 *g* Substanz lieferten in dieser Weise 0·0950 *g* Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{29}COOAg$
Ag	30·89	30·95

Der Schmelzpunkt der destillirten Säure lag bei 50°.

Die aus dem Pentadecylalkohol dargestellte Säure dürfte mit der von Krafft[1] aus Methylpentadecylketon $C_{15}H_{31}COCH_3$ dargestellten Pentadecylsäure identisch sein, da Krafft auch von der Palmitinsäure ausging, um das Keton darzustellen, und den Schmelzpunkt seiner Säure bei 51° angibt, während ich dafür 50° fand.

Zum Schlusse drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Professor Dr. Ad. Lieben, sowie dem Herrn Dr. K. Natterer für ihre freundliche Unterstützung mit Rath und That den wärmsten Dank auszusprechen.

[1] B. 12, 1671.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CII. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXVI. SITZUNG VOM 7. DECEMBER 1893.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1893) des 102. Bandes der Abtheilung II.b der Sitzungsberichte vor.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein im Wege des k. italienischen Ministeriums des Äussern eingelangtes Exemplar des III. Bandes (I. Theil) der Werke Galileo Galilei's. (Edizione nazionale sotto gli auspicii Sua Maestà il Re d'Italia.)

Herr Prof. Dr. Eduard Reyer in Wien dankt für die ihm bewilligte Subvention behufs Ausführung geologischer Experimente, insbesonders über specielle Fälle der Faltung, Ruptur, Eruptionen und Contraction der Erdkruste.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übersendet eine Abhandlung von Prof. J. Dechant in Wien: »Über magnetische Verzögerungen in Eisenkernen infolge periodisch wechselnder magnetisirender Kräfte«.

Herr Dr. Jaroslav J. Jahn in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »*Duslia*, eine neue Chitonidengattung aus dem böhmischen Untersilur, nebst einigen Bemerkungen über die Gattung *Triopus* Barr«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über einige particuläre Lösungen der Differentialgleichung für die Wärmeleitung in einem

Digitized by Google

Kreiscylinder und deren Anwendung«, von Prof. Dr. E. Kobald an der k. k. Bergakademie in Leoben.

2. »Beiträge zur Untersuchung der Bewegung eines schweren Punktes auf einer Rotationsfläche vierter Ordnung«, von Herrn Friedrich Schmitt, Oberingenieur i. R. in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine Mittheilung, betitelt: »Die postembryonale Entwickelung der Halocypriden«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über eine Relation des Herrn Nasimof«.

Herr Franz Kossmat in Wien überreicht eine Arbeit: »Über einige Kreideversteinerungen vom Gabun«.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Max Margules, betitelt: »Luftbewegungen in einer rotirenden Sphäroidschale« (III. Theil).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Göttert, G. A., Lösung des 210jährigen Räthsels der Schwerkraft. (Hiezu ein Atlas mit 27 Figurentafeln.) Posen, 1893; 8°.

Digitized by Google

XXVII. SITZUNG VOM 14. DECEMBER 1893.

Der Secretär legt den 60. Band (Jahrgang 1893) der Denkschriften vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität zu Innsbruck von Dr. Gustav Benischke, betitelt: »Zur Frage der Wärmetönung durch dielektrische Polarisation«.

Ferner übersendet Herr Hofrath v. Lang eine im physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien von Dr. Josef Tuma ausgeführte Arbeit, betitelt: »Zur Theorie der Herstellung hochgespannter Ströme von hoher Frequenz mittelst oscillatorischer Condensatorentladungen«.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. C. Freiherr v. Ettingshausen übersendet eine Arbeit aus dem phyto-paläontologischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: »Die Pliocän-Buche der Auvergne«, von Prof. Franz Krašan.

Das c. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup übersendet zwei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen, und zwar:

1. »Über neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Äthyljodid«, von Zd. H. Skraup und F. Konek v. Norwall.
2. »Über den Nachweis von Aluminium im qualitativen Gang«, von Dr. G. Neumann.

Digitized by Google

Ferner übersendet Herr Prof. Skraup aus demselben Institute folgende Mittheilung: »Über die Verwandlung von Citraconsäure in Mesaconsäure«, von Mag. pharm. R. Franz.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien ausgeführte Arbeit von Th. v. Smoluchowski: »Über die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff.«

Digitized by Google

Über den Nachweis des Aluminiums im qualitativen Gang

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bei der qualitativen Analyse des Schwefelammoniumniederschlages bietet der sichere Nachweis des Vorhandenseins von Aluminium dem Studirenden Schwierigkeiten.

1. Die meisten Lehrbücher der qualitativen chemischen Analyse schlagen vor, man solle Aluminium von den es begleitenden Elementen durch Extraction mit Natron- oder Kalilauge, also als Natrium- oder Kaliumaluminat, trennen. Diese Methode hat, wie Classen[1] sehr richtig bemerkt, den Mangel, dass durch das angewendete Alkali meist Aluminium und Kieselsäure in die Probe gebracht werden. Abeljanz[2] und einige Andere empfehlen deshalb einen Gegenversuch mit dem Alkali allein auszuführen. Dieser ist aber selbst in geübten Händen zum Nachweis kleiner Mengen von Aluminium unzureichend.

2. Gottlieb[3] schlägt deshalb vor, bei der Trennung des Aluminiums von Chrom die Probe mit Natriumnitrat zu schmelzen.

3. Menschutkin[4] lässt in ähnlicher Weise zur Scheidung des Aluminiums von Chrom und Eisen mit 1 Theil Natrium-

---

[1] Handbuch der qual. chem. Analyse, 3. und 4. Auflage.

[2] Leitfaden von Kolbe-Städeler f. d. qual. chem. Analyse, 9. Auflage, Pas. 49.

[3] Kurze Anleitung zur qual. chem. Analyse 1866, Pag. 92.

[4] Analyt. Chemie, übers. von O. Bach, 1877, Pag. 104.

Digitized by Google

nitrat und 2 Theilen Natriumcarbonat schmelzen, den löslichen Theil der Schmelze mit Kaliumchlorat und Chlorwasserstoffsäure oxydiren und dann aus der Flüssigkeit das Aluminium mit Ammoniak oder Ammoniumchlorid fällen. Schmilzt man in Porzellantiegeln, so wird die Probe wieder unsicher und Platintiegel sind den meisten Studirenden der qualitativen chemischen Analyse nicht zugänglich.

3. Classen[1] hat schon vor längerer Zeit vorgeschlagen, bei dem Nachweis von Aluminium neben Eisen die chlorwasserstoffsaure Lösung beider Metalle mit überschüssigem Barytwasser zu kochen, zu filtrieren und das Aluminium durch Kochen mit Ammoniumchlorid zu fällen. Ein einigermassen geschickter, schnellarbeitender Analytiker wird nach dieser Vorschrift immer gute Resultate bekommen, sehr Ungeübte können aber dadurch getäuscht werden, dass bei längerem Kochen (2 — 5 Minuten) das entbundene Ammoniak Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und dann Baryumcarbonat aus der Lösung ausfällt.

Classen scheidet bekanntlich Chrom von Eisen und Aluminium, welch letztere für sich niedergeschlagen werden. Specielle Versuche und die Erfolge von mehr denn zwei Jahren beim Unterrichte im hiesigen chemischen Institute haben gezeigt, dass der Nachweis mit Barytwasser auch durch die Anwesenheit von Chrom nicht gestört und dass jede Unsicherheit vermieden wird, wenn man folgendermassen verfährt:

Der mit Baryumcarbonat entstandene Niederschlag, der Aluminium, Eisen und Chrom enthält, wird mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und heiss mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, abermals filtriert, eventuell concentrirt und dann mit Ammoniak überschichtet. Bei Anwesenheit von Aluminium tritt eine weisse Zone auf.

Seit diese Modification eingeführt wurde, hat der sichere Nachweis, ob Aluminium zugegen ist oder nicht, auch wenig geübten Anfängern keine Schwierigkeit geboten.

[1] L. c., Pag. 90.

Digitized by Google

Über einige Derivate der δ-Oxycapronsäure

von

Julius Zellner.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1893.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass man aus einer Reihe von Pyronderivaten durch Einwirkung von Ammoniak mehr oder weniger leicht zu Abkömmlingen des Pyridins und seiner Homologen gelangen kann.

So hat Ost[1] aus der Mekonsäure, Pyronekomsäure etc. eine ganze Reihe von Körpern erhalten, welche sich vom Pyridin ableiten. Lieben und Haitinger[2] haben aus der Chelidonsäure in ähnlicher Weise die Chelidamsäure hergestellt, welche durch Wasserabspaltung in das γ-Oxypyridin übergeht.

Besonders glatt findet die Überführung eines Pyron- in ein Pyridinderivat bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cumalinsäure statt, wodurch die (1, 4) Oxynicotinsäure gebildet wird.[3] Ähnlich reagirt auch, wie Haitinger[4] und Feist[5] gefunden haben, die Dehydracetsäure, aus welcher eine Lutidoncarbonsäure entsteht und die Diphenylpyroncarbonsäure, welche zur Diphenylpyridoncarbonsäure führt.

Die Dehydracetsäure sowohl als auch die Cumalinsäure können nach den Untersuchungen von Feist und Pechmann

[1] Ost, Journ. f. pract. Chemie. 19, 177; 27, 257; 29, 57.

[2] Lieben und Haitinger, Monatshefte V. 339.

[3] Pechmann, Ber. XVII. 2384 und 2396.

[4] Ber. XXIII. 3726.

[5] Ann. 257, 264.

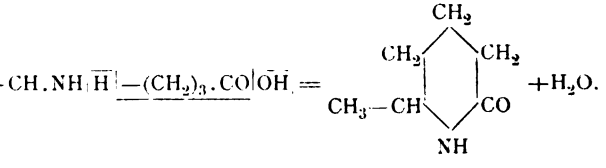
Digitized by Google

(s. o.) als α-Pyronderivate, beziehungsweise als δ-Lactone ungesättigter Säuren betrachtet werden.

Wenn derartige Lactone geeignet sind durch Aufnahme von Ammoniak und Abspaltung von Wasser in Pyridinabkömmlinge überzugehen, so war zu erwarten, dass man von den δ-Lactonen gesättigter Säuren zu Körpern gelangen kann, welche zu dem Piperidin und dessen Homologen in directer Beziehung stehen.

In der That sind einige Synthesen ausgeführt worden, bei welchen δ-Amidosäuren in Piperidinderivate sich umwandeln. So hat Gabriel[1] durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf γ-Brompropylphtalimid und darauffolgende Abspaltung von Phtalsäure die δ-Amidovaleriansäure hergestellt, welche beim Erhitzen unter Austritt von Wasser in α-Piperidon übergeht. Dieselbe ist identisch mit dem Oxydationsproduct, welches Schotten[2] aus dem Piperidin erhalten hat. In jüngster Zeit hat endlich Funk[3] durch eine ähnliche Reaction das β-Pipecolin erhalten.

In ähnlicher Weise müsste nun die δ-Amidocapronsäure $CH_3.CH.NH_2—(CH_2)_3—COOH$ im Sinne folgender Gleichung in eim Homologes und zwar das α-Methylpiperidon übergehen:



Meine Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass ein solcher Übergang thatsächlich stattfindet und erlaube ich mir darüber Folgendes mitzutheilen.

Zunächst wurde die normale δ-Oxycapronsäure, respective deren Lacton, dargestellt, welches Wolff[4] zuerst beschrieben

[1] Gabriel, Ber. XXIII, 1767.
[2] Schotten, Ber. XVII, 2545 und XXI, 2235.
[3] Funk, Ber. XXVI, 2275.
[4] Wolff, Annalen, 216, 128.

Digitized by Google

hat. Hiebei wurden im allgemeinen die von ihm gemachten Angaben befolgt, nur fand die Reduction der γ-Acetobuttersäure, abweichend von Wolff in der folgenden Weise statt: Es wurde die berechnete Menge reines kohlensaures Natron in siedendem Wasser gelöst, dann die γ-Acetobuttersäure langsam eingegossen und die fünf- bis sechsfache theoretische Menge vierprocentigen Natriumamalgams nach und nach unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure und Ersetzen des verdampften Wassers eingetragen. Nach beendeter Einwirkung wird ebenfalls im Kohlensäurestrom die Flüssigkeit eingedampft, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen. Man fügt dann eine relativ grosse Menge absoluten Alkohols hinzu, um das kohlensaure Natron auszufällen, während die Hauptmenge des Salzes der organischen Säure in Lösung bleibt. Das Ausfallende habe ich, um Verluste zu vermeiden, mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die vereinten alkoholischen Lösungen werden dann abgedampft, das zurückbleibende Salz mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen desselben bleibt eine bräunlich-syrupöse Masse zurück. Dieselbe wird im Vacuum von Spuren von Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Das so in guter Ausbeute zu erhaltende Lacton stellt eine ölige, dickliche Flüssigkeit dar, welche die von Wolff angegebenen Eigenschaften besitzt (Siedepunkt bei 50 *mm* Druck 127 — 130° C.). Dieselbe trübt sich bei längerem Stehen unter Bildung sehr kleiner Kryställchen, indem offenbar durch Wasseranziehung ein Theil des Lactons in die Säure übergeht.

Aus diesem Lacton habe ich zunächst den

δ-Chlorcapronsäureäthyläther

dargestellt. Man verfährt dabei zweckmässig in der folgenden Weise. Das Lacton (1 Theil) wird in Phosphoroxychlorid (10 Theilen) gelöst und die berechnete Menge Phosphorpentachlorid (2 Theile entsprechend 1 Molekül) eingetragen. Man erwärmt nun allmälig; bei 50° beginnt eine träg verlaufende Reaction, welche durch Entwicklung von Salzsäuredämpfen

Digitized by Google

sich bemerkbar macht; dieselben rühren jedenfalls davon her, dass zum Theil Säurehydrat vorhanden ist. Nach zweistündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade ist die Einwirkung beendet. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Vacuum bleibt eine braungefärbte, syrupöse Masse zurück, welche das Chlorid der δ-Chlorcapronsäure darstellt und auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist. Deshalb habe ich die Säure sofort in den Äther übergeführt. Zu diesem Ende wurde dieselbe in ungefähr die dreifache Menge absoluten Alkohols eingetragen und die Flüssigkeit durch einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Dann habe ich den Alkohol unter vermindertem Druck abgetrieben, die Substanz selbst durch einmalige Destillation im Vacuum gereinigt und endlich nochmals unter gewöhnlichem Druck destillirt.

Der so erhaltene δ-Chlorcapronsäureäthyläther siedet bei 217—221° C., wobei jedoch spurenweise Zersetzung eintritt und zeigt die äusseren Eigenschaften der Fettsäureäther: Unlöslichkeit im Wasser, Löslichkeit in Äther und Alkohol, eigenthümlichen, obstartigen Geruch. Specifisches Gewicht bei 20° = 1·04.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den berechneten vollkommen in Einklang stehen:

I. 0·3118 *g* Substanz gaben 0·6128 *g* Kohlensäure und 0·233 *g* Wasser.

II. 0.3303 *g* Substanz lieferten nach Kekulé 0.2601 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	53·60	—	53·81
H	8·33	—	8·40
Cl	—	19·43	19·80

Bei der Reinigung des δ-Chlorcapronsäureäthyläthers hinterblieben Rückstände, welche in gewöhnlichem Äther gelöst und von kohligen Theilchen durch Filtration befreit wurden. Dieselben werden abermals der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und darauffolgender Behandlung mit Alkohol unterworfen, wodurch man noch geringe Mengen des Chlorproductes erhält.

Digitized by Google

Aus dem δ-Chlorcapronsäureäthyläther versuchte ich nun zunächst die

δ-Amidocapronsäure

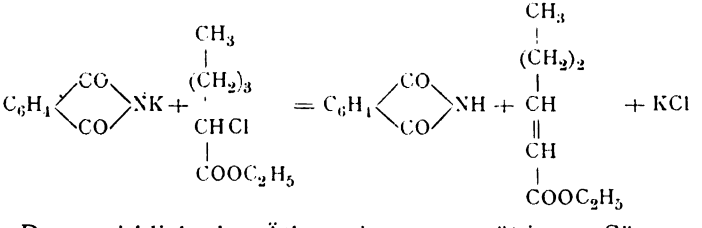
zu gewinnen. Ich habe dies zunächst nach der von Gabriel angegebenen Methode versucht. Es wurden je 5 *g* des δ-Chlorcapronsäureäthyläthers mit 5·2 *g* (1 Molekül) scharf getrockneten Phtalimidkaliums in absolut alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt oder auch direct unter gewöhnlichem Druck beim Siedepunkt des Äthers aufeinander wirken gelassen. Hiebei tritt Dunkelfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung von Krystallen ein. Dieselben bestehen aus einem Gemenge von Chlorkalium und Phtalimid, welche durch Wasser leicht zu trennen waren; das letztere habe ich durch seine Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt identificirt. Nach dem Auskrystallisiren obiger Körper hinterbleibt eine Mutterlauge, welche in Äther leicht löslich ist. Dieselbe wurde destillirt, erwies sich als chlor- und stickstofffrei und gab der Analyse für die Formel $C_8H_{14}O_2$ annähernd stimmende Zahlen:

0·3305 *g* Substanz gaben 0·2855 *g* Wasser und 0·8138 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$
C	67·15	67·60
H	9·59	9·86

Es entsteht also der Äther einer ungesättigten Säure, indem Salzsäure abgespalten wird, welche einerseits das Auftreten von Chlorkalium, anderseits die Rückbildung von Phtalimid veranlasst



Dass wirklich der Äther einer ungesättigten Säure vorliegt, beweist die Thatsache, dass die zugehörige Säure selbst,

Digitized by Google

welche ich durch Verseifung mit Kalilauge, Zersetzung des gebildeten Salzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther als einen dicken Syrup erhielt, mit Schwefelkohlenstoff emulgirt, Brom zu addiren vermag. Doch gelang es wegen zu geringer Menge an Material nicht, das Bromproduct rein darzustellen.

Da auf diese Weise eine Einführung von NH_2 nicht zu erzielen war, auch durch Abänderungen der Einwirkungsbedingungen der gewünschte Erfolg nicht eintrat, sondern immer die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Bildung des Äthers der ungesättigten Säure erfolgte, habe ich versucht, durch die directe Einwirkung von Ammoniak auf den δ-Chlorcapronsäureäther zu der Amidosäure zu gelangen.

Die Einwirkung findet thatsächlich statt, wenn bei 0° gesättigtes, alkoholisches Ammoniak auf den δ-Chlorcapronsäureäther bei der Temperatur von 160—170° mehrere Stunden einwirken gelassen wird. Die Röhren, in welchen ich die Reaction vorgenommen habe, wurden mit circa 3 *g* des Äthers und soviel alkoholischem Ammoniak beschickt, dass letzteres beiläufig in einer die theoretische um 20% übersteigenden Menge vorhanden war. Beim Erhitzen auf die oben angegebene Temperatur tritt Abscheidung von Salmiak ein. Sobald eine Vermehrung desselben nicht zu beobachten war, wurden die Röhren erkalten gelassen. Nach meinen Beobachtungen ist es nothwendig, dieselben 4—5 Stunden zu erhitzen.

Der braungelb gefärbte Röhreninhalt wurde vom Salmiak durch Filtration befreit. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt eine bräunlich syrupöse Masse, die sich in Äther leicht löst. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, in welcher das Amidoproduct löslich ist. Durch diese Operation ist man im Stande, die kleinen Quantitäten des unveränderten Chloräthers wieder zu gewinnen.

Die saure wässerige Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, um den Rest von Salmiak zu entfernen und nach dem Abdampfen nochmals mit Äther extrahirt. Zur Gewinnung der δ-Amidocapronsäure selbst habe ich die wässerige Lösung mit Silberoxyd behandelt, nach Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff mit ammoniak-

Digitized by Google

freiem basisch kohlensaurem Blei gekocht und dieses endlich abermals mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Nach dem Eindampfen im Vacuum stellt die Substanz einen gelblichen Syrup dar, der auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte und selbst unter vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig war. Dieser Körper, welcher seinem Entstehen nach als δ-Amidocapronsäure zu bezeichnen ist, unterscheidet sich daher wesentlich von der δ-Amidovaleriansäure, welche hiebei unter Wasserabspaltung in α-Piperidon übergeht.

Ich habe auf die Analyse und nähere Untersuchung dieses Körpers, welcher ein krystallisirtes Platindoppelsalz liefert, verzichten müssen, da die Menge der Substanz in Folge eines Missgeschickes sich sehr verringert hatte. Aus diesem Grunde konnte ich auch die Einwirkung wasserentziehender Mittel, durch welche die Bildung des α-Methylpiperidons hätte erfolgen müssen, nicht vornehmen und habe den Rest meines Productes der

Destillation mit Zinkstaub

unterworfen. Als die mit der circa 30fachen Menge Zinkstaub verriebene Substanz im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, war zuerst das Auftreten von Wasserdampf zu bemerken. Dann folgten alkalisch reagirende Dämpfe, die sich zu einer öligen Flüssigkeit verdichteten und endlich weisse durch Wasser und Salzsäure nicht absorbirbare, gasförmige Producte.

Das Destillat habe ich mit viel Salzsäure eingedampft, um Pyrrol und pyrrolartige Producte zu verharzen. Nach dem Abfiltriren dieser braunen, harzigen Massen löste ich das Zurückbleibende in absolutem Alkohol (zur Abscheidung des Salmiaks), und entfärbte mit Thierkohle.

Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine farblose, äusserst zerfliessliche Masse, die selbst beim langen Stehen unter der Luftpumpe nichts Krystallisirtes abschied. Wird dieses zerfliessliche salzsaure Salz mit Kalilauge zersetzt, so wird beim Erwärmen eine basische Verbindung verflüchtigt, die einen charakteristischen, piperidinartigen Geruch besitzt.

Die Salzsäure-Verbindung liefert beim Versetzen mit einer concentrirten Platinchloridlösung ein schön krystallisirtes

Digitized by Google

orangegelbes Platindoppelsalz, welches von der Mutterlauge befreit, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, im Vacuum über Schwefelsäure sich in Form orangegelber Blättchen abschied, die dem monoklinen System angehören dürften. Dieses Platindoppelsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Wird dasselbe im Capillarrohr erhitzt, so findet bei 195° Verfärbung statt, bei 200° verflüssigt sich die Masse unter Zersetzung. Eine Platinbestimmung dieser bei 100° C. getrockneten, krystallwasserfreien Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·1121 *g* Substanz gaben 0·0358 *g* Platin.

In 100 Theilen:

31·93% Platin.

Die Eigenschaften meines Platindoppelsalzes stimmen mit den von Ladenburg[1] für die Platinverbindung des α-Pipecolins angegeben völlig überein, weiters steht der gefundene Platingehalt mit dem aus der Formel $(C_6H_{13}N.HCl)_2+PtCl_4$ gerechneten im Einklang.

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt...31.93	31·99

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen ist wohl nicht zu zweifeln, dass die Base, aus welcher ich meine Platindoppelverbindung hergestellt habe, identisch mit α-Pipecolin ist.

Die Bildung dieser Substanz, welche allerdings nur in untergeordneter Menge bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Ammoniak auf δ-Chlorcapronsäureäthyläther mit Zinkstaub entsteht, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass dieses als α′-Methyl α-Piperidon anzusehen ist. Ich behalte mir weitere Versuche, durch welche diese Ansicht erhärtet werden soll, vor.

Gern erfülle ich endlich die Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel für seine wahrhaft freundschaftliche Unterstützung während dieser Arbeit aufs herzlichste zu danken.

[1] Ladenburg, Ber. 1885, 47.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der Methyl-2-Pentansäure-5 und der Löslichkeit ihrer Calcium-, Baryum- und Silbersalze

von

Josef König.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1893.)

Über Krystallwassergehalt und Löslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes der Methyl-2-Pentansäure-5 (Isocapronsäure) liegen ziemlich widersprechende Angaben vor. Ein Theil dieser Widersprüche mag wohl darin seine Erklärung finden, dass die am häufigsten zur Darstellung der Säure angewandte Methode, nämlich aus Gährungsamylcyanid, ein unreines Product liefert, das, je nach der Beschaffenheit des Gährungsamylalkohols, von dem man ausging, in seiner Zusammensetzung (aus zwei oder mehreren isomeren Säuren) und daher in seinen Eigenschaften wechselt; aber auch die von Mielck aus Brenzterebinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff und die von Rohn aus Isobutylacetessigäther gewonnenen Isocapronsäuren haben Calcium- und Baryumsalze geliefert, die in Krystallwassergehalt und Löslichkeit sich von einander und von den Salzen der Säure aus Gährungsamylcyanid unterscheiden. Die folgende Zusammenstellung lässt dies erkennen und zeigt zugleich, dass trotz dieser Differenzen der Siedepunkt der Säure immer sehr annähernd gleich befunden wurde.

Digitized by Google

Darstellung	Beobachter	Siedepunkt der Säure	Calciumsalz		Baryumsalz	
			Krystallwasser	Löslichkeit	Krystallwasser	Löslichkeit
Aus Isoamylcyanid	Lieben und Rossi [1]	199°7 (corr.)	3 H_2O	11·3% (bei 18°5)	2 H_2O	34·65% (bei 18°5)
dto.	Mielck [2]	199°5—200° (corr.)	3 H_2O	6·27% (bei 3°) 5·95% (bei 6°) 5·82% (bei 20°)	zweifelhaft 1—2 H_2O	18·97% (bei 3½°) 17·63% (bei 6°)
Aus Brenzterebinsäure	dto.	199—199°5 im Dampf	3 H_2O	5·48% (bei 21°)	1 H_2O	19·11% (bei 17°5) 18·4% (bei 22°)
Aus Isobutylacetessigester	Rohn [3]	198°6—199°6	krystallwasserfrei	9% (bei 19°)	krystallwasserfrei	19·95% (bei 14°) 20·3% (bei 19°)

Obige Löslichkeitsangaben beziehen sich nicht auf 100 Theile Wasser, sondern auf 100 Theile Lösung.

Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben habe ich die Löslichkeit des Calcium- und Baryum-, sowie auch des Silbersalzes mit Anwendung der im hiesigen Laboratorium für solche Bestimmungen eingeführten Methode einer neuerlichen Untersuchung unterworfen und habe dabei für die Darstellung der Isocapronsäure mich der Malonsäureester-Methode bedient, die bisher für Bereitung dieser Säure nicht in Anwendung gekommen ist.

Darstellung der Säure.

Zu einem Gemenge von 120 *g* Malonsäureäthylester und 150 *g* Isobutyljodid wurde die entsprechende Menge Natrium-

[1] Lieb. Ann., 165, S. 123.

[2] Lieb. Ann., 180, S. 59.

[3] Lieb. Ann., 190, S. 318.

Digitized by Google

alkoholat in concentrirter absolut alkoholischer Lösung successive zugefügt; das Ganze erwärmte sich stark und nach kurzer Zeit schied sich Jodnatrium ab. Zur Vervollständigung der Reaction wurde der Inhalt auf dem Wasserbade einige Zeit unter Rückflusskühlung erhitzt (bis zur neutralen Reaction); nach Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit der zur Lösung des Jodnatriums eben ausreichenden Menge Wasser versetzt; die über dem Wasser sich abscheidende ölige Schichte wurde der Fractionirung unterworfen. Ich erhielt auf diese Art eine bei 225—226° siedende Hauptfraction, die, wie die Elementaranalyse zeigte, als Isobutyl-Malonsäureester anzusprechen ist. Die Ausbeute des nicht fractionirten Esters betrug 80%.

0·215 *g* des Esters gaben 0·180 *g* H_2O und 0·486 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C.....	61·6	61·1
H.....	9·3	9·2

Behufs Zerlegung des Esters wurde die zwischen 225° bis 226° constant übergegangene Fraction mit einer concentrirten wässerigen Kalilösung, die partienweise zugesetzt wurde, verseift. Der anfangs entstandene Niederschlag, vermuthlich die Natriumverbindung, löste sich unter Erwärmen der Reactionsmasse auf, wobei der freiwerdende Alkohol ins Sieden gerieth. Die mit Salzäure neutralisirte Flüssigkeit wurde in der Wärme mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung gefällt, der voluminöse, gallertartig aussehende Niederschlag gesammelt und von der anhaftenden Lauge durch Absaugen befreit. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz wurde in verdünnter Salzsäure behufs Zerlegung aufgelöst und die Isobutylmalonsäure durch mehrmalige Ausschüttelung mit Äther der wässerigen Lösung entzogen. Nach dem Verdunsten der gesammelten ätherischen Auszüge hinterblieb eine krystallinische, weisse Masse, welche nach dem Umkrystallisiren mit Wasser schöne prismatische, drusenartig angeordnete Krystalle bildete. Die bei 100° getrocknete Säure zeigte den Schmelzpunkt 107° C.

Digitized by Google

0·195 *g* bei 100° getrocknet gaben bei der Verbrennung 0·131 *g* H_2O und 0·375 *g* CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_2O_4$
C.....	52·41%	52·5%
H.....	7·48	7·5

Die Isobutylmalonsäure wurde zum Zwecke der Überführung in Isobutylessigsäure im Ölbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung am Rückflusskühler erhitzt und die gewonnene Säure durch einen trockenen Luftstrom in der Siedehitze von Feuchtigkeit befreit.

Bei der Rectificirung ging die Hauptmenge bei 195° bis 200° C. über, aus der ich die reine Säure bei 197—198° erhielt, wodurch sich ihre Übereinstimmung mit der auf anderen Wegen dargestellten Isobutylessigsäure ergibt.

Die Reinheit der Säuren folgt aus den Analysen der aus ihr dargestellten, nachstehend beschriebenen Salze.

Löslichkeitsbestimmungen.

Hiebei bediente ich mich des im hiesigen Laboratorium dafür eingeführten, von Raupenstrauch näher beschriebenen Apparates mit der von Deszáthy angebrachten kleinen Modification.

Die Bestimmungen wurden nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durchgeführt. Die graphische Darstellung der Löslichkeit eines jeden Salzes ist am Schlusse angefügt.

I. Calciumsalz.

Darstellung. Isobutylessigsäure wurde mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat geschüttelt. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde das Ganze bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand nochmals in Wasser aufgenommen, die heisse Lösung des Salzes von überschüssigem Calciumcarbonat abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut eingeengt. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirten feine Nadeln aus.

Digitized by Google

0·154 *g* zwischen Filtrirpapier rasch und völlig getrockneten Salzes gaben beim Trocknen im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz 0·037 *g* H_2O. Der Rückstand hinterliess beim starken Glühen 0·0245 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$
Wasser ...	24·03	25·00
Calcium ..	11·36	11·11

Demnach krystallisirt das Calciumsalz mit 5 Molekülen Wasser.

Die quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Salzes wurde in der Art ausgeführt, dass die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung in einem Platintiegel vorsichtig bis zur Trockene abgedampft und endlich stark bis zur Gewichtsconstanz geglüht wurde.

In der nachstehenden Tabelle sind meine Analysen niedergelegt und die Umrechnung des Calciumoxyds auf Capronat durchgeführt.

Tabelle I.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Calcium-oxydes	des Calcium-capro-nates		der Lösung	des Calcium-oxydes	des Calcium-capro-nates
0°8	4·8331	0·069	0·3318	0°9	5·0821	0·072	0·3462
21·5	8·4991	0·094	0·453	22·0	6·4222	0·0725	0·3469
33·0	7·4972	0·078	0·376	36·0	8·8732	0·091	0·4386
49·5	9·3404	0·105	0·5062	47·0	2·5861	0·027	0·1304
59·0	7·9931	0·096	0·4627	61·0	9·0185	0·115	0·5544
76·0	6·7716	0·108	0·5207	75·0	7·4019	0·116	0·5578

Digitized by Google

Unter Löslichkeitszahl habe ich im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen die Zahl verstanden, welche angibt, wie viel Gramm wasserfreies Salz von 100 g Wasser in Lösung gehalten werden.

Aus den mit * bezeichneten drei Löslichkeitszahlen habe ich folgende Formel für die Löslichkeit des methyl-2-pentansauren-5 Calciums berechnet:

$$L = 7{\cdot}38 - 0{\cdot}12402(t - 0{\cdot}8) + 0{\cdot}00182(t - 0{\cdot}8)^2.$$

Tabelle II.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeitszahl für 100 Th. Wasser		Temperatur	Löslichkeitszahl für 100 Th. Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
0°8	*7·38	7·38	0°9	7·31	7·37
21·5	5·63	5·59	22·0	5·71	5·56
33·0	*5·28	5·28	36·0	5·20	5·28
49·5	5·73	5·66	47·0	5·31	5·33
59·0	6·41	6·33	61·0	6·55	6·56
76 0	*8·33	8·33	75·0	8·15	8·20

Zur leichteren Übersicht diene nachstehende Tabelle:

Tabelle III.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- oder Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	7·48	
10	6·38	−0·108
20	5·66	−0·072
30	5·31	−0·035
40	5·31	+0·000
50	5·68	+0 036
60	6·41	+0·073
70	7·51	+0·109
80	8·97	+0·146
90	10·79	+0·182

Digitized by Google

II. Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde analog dem Calciumsalz aus Baryumcarbonat dargestellt. Aus der kalten wässerigen Lösung krystallisirt beim Abdunsten über Schwefelsäure das Salz in feinen Nadeln, welche an der Luft rasch verwittern. Die Analyse stimmt gut auf 4 Moleküle Krystallwasser.

0·388 *g* des sehr rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren im Toluolbade 0·063 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$
H_2O.....	16·23	16·40

Der Rückstand von 0·325 *g* hinterliess beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure 0·205 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$
Ba.....	37·09	37·02

Die quantitative Bestimmung des Salzes wurde in der Weise vorgenommen, dass die abfiltrirte gewogene Menge der gesättigten Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt wurde. Das Baryumsulfat findet sich in der nachstehenden Tabelle auf das Capronat umgerechnet.

Tabelle IV.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Baryum-sulfates	des Capro-nates		der Lösung	des Baryum-sulfates	des Baryum-capro-nates
0°5	4·493	0·355	0·5589	0°5	8·013	0·636	1·001
24·5	6 2142	0·441	0·6944	24·5	6·688	0·4711	0·7416
36·0	11·597	0·812	1·2785	40·0	6·651	0·467	0·735
47·0	9·6741	0·688	1·0833	47·0	11·269	0·806	1·269
64·0	12·244	0·871	1·3714	64·5	8·071	0·630	0·9919
79·0	5·337	0·467	0·7353	78·0	6·6278	0·559	0·880
81·0	6·201	0·557	0·8774				

Digitized by Google

Mit Hilfe der mit * bezeichneten Löslichkeitszahlen der folgenden Tabelle lässt sich folgender Ausdruck für die Löslickkeit des Bariumcapronates ausrechnen:

$$L = 14{\cdot}28 - 0{\cdot}11648(t - 0{\cdot}5) + 0{\cdot}00176(t - 0{\cdot}5)^2.$$

Tabelle V.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser		Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
0°5	14·21	14·28	0°5	*14·28	14·28
24·5	12·58	12·50	24·5	12·47	12·50
36·0	12·39	12·36	40·0	*12·43	12·43
47·0	12·61	12·67	47·0	12·69	12·67
64·0	13·89	13·98	64·5	14·01	14·04
79·0	15·98	15·98	78·0	*15·31	15·31
81·0	16·48	16·30			

Zur leichteren Übersicht habe ich nachstehende Tafel entworfen.

Tabelle VI.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- und Zunahme der Löslichkeit für je 10°
0°	14·34	
		−0·101
10	13·33	
		−0·066
20	12·67	
		−0·030
30	12·37	
		+0·005
40	12·42	
		+0·041
50	12·83	
		+0·080
60	13·63	
		+0·105
70	14·68	
		+0·156
80	16·24	
		+0·171
90	17·95	

Digitized by Google

III. Silbersalz.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit überschüssigem Silbercarbonat gemischt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen gelassen. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Carbonat abfiltrirt, und beim Erkalten schieden sich weisse, federartig gruppirte Krystallbüschel ab, die sich am Lichte etwas bräunen.

Die quantitative Bestimmung der Lösung geschah in der Weise, dass eine abfiltrirte, gewogene Menge der gesättigten Lösung in einem Porzellantiegel bis zur Trockene eingedampft und der Inhalt hierauf vorsichtig zum Glühen erhitzt wurde; das hinterbliebene metallische Silber wurde auf Silbercapronat umgerechnet; wegen der geringen Löslichkeit des Silbersalzes im Wasser mussten grössere Mengen der Salzlösung zur Bestimmung genommen werden und wurde der Apparat von Deszáthy nicht angewendet.

Folgende Tabelle enthält die Analysenresultate.

Tabelle VII.

Erwärmungsmethode				Abkühlungsmethode			
Temperatur	Gewicht			Temperatur	Gewicht		
	der Lösung	des Silbers	des Silbercapronates		der Lösung	des Silbers	des Silbercapronates
1°	40·820	0·033	0·0682	0°7	105·051	0·0854	0·1764
26	60·071	0·049	0·1013	25·5	89·164	0·0730	0·1507
40	39·840	0·0355	0·07337	39·0	49·063	0·0428	0·0884
54	39·469	0·0405	0·08385	52·0	77·501	0·0780	0·1611
70	47·433	0·0405	0·1278	67·0	41·727	0·0515	0·1063
85	60·585	0·0945	0·1953	84·0	66·388	0·1025	0·2117

Digitized by Google

Mit Hilfe der mit * bezeichneten Löslichkeitszahlen der nachfolgenden Tabelle lässt sich folgende Formel für die Löslichkeit des Silbersalzes (L) bei verschiedenen Temperaturen ableiten

$$L = 0{\cdot}1674 - 0{\cdot}000849(t-1) + 0{\cdot}0000322(t-1)^2.$$

Tabelle VIII.

Erwärmungsmethode			Abkühlungsmethode		
Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser		Temperatur	Löslichkeit in 100 Theilen Wasser	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
1°	0·1674	*0·1674	0°7	0·1682	0·1677
26	0·1689	0·1663	25·5	0·1693	0·1659
40	0·1845	0·1833	39·0	0·1805	0·1816
54	0·2128	*0·2128	52·0	0·2083	0·2079
70	0·2702	0·2621	67·0	0·2554	0·2516
85	0·3231	*0·3231	84·0	0·3199	0·3187

Übersichtshalber habe ich nachstehende Zahlen ausgerechnet.

Tabelle IX.

Temperatur	Berechnet für je 10°	Ab- und Zunahme der Löslichkeit für je 1°
0°	0·1683	
10	0·1623	—0·00060
20	0·1629	+0·00006
30	0·1699	+0·00070
40	0·1833	+0·00134
50	0·2031	+0·00198
60	0·2294	+0·00263
70	0·2621	+0·00327
80	0 3003	+0·00382
90	0·3465	+0·00462

Digitized by Google

Vergleicht man die in vorstehender Abhandlung verzeichneten Resultate mit den von anderen Beobachtern erhaltenen eingangs angeführten, so ergeben sich für den Krystallwassergehalt des Calcium- wie des Baryumsalzes, ferner für die Löslichkeit des Baryumsalzes erhebliche Abweichungen. Die Löslichkeit des Calciumsalzes wurde in annähernder Übereinstimmung mit den Angaben von Mielck gefunden.

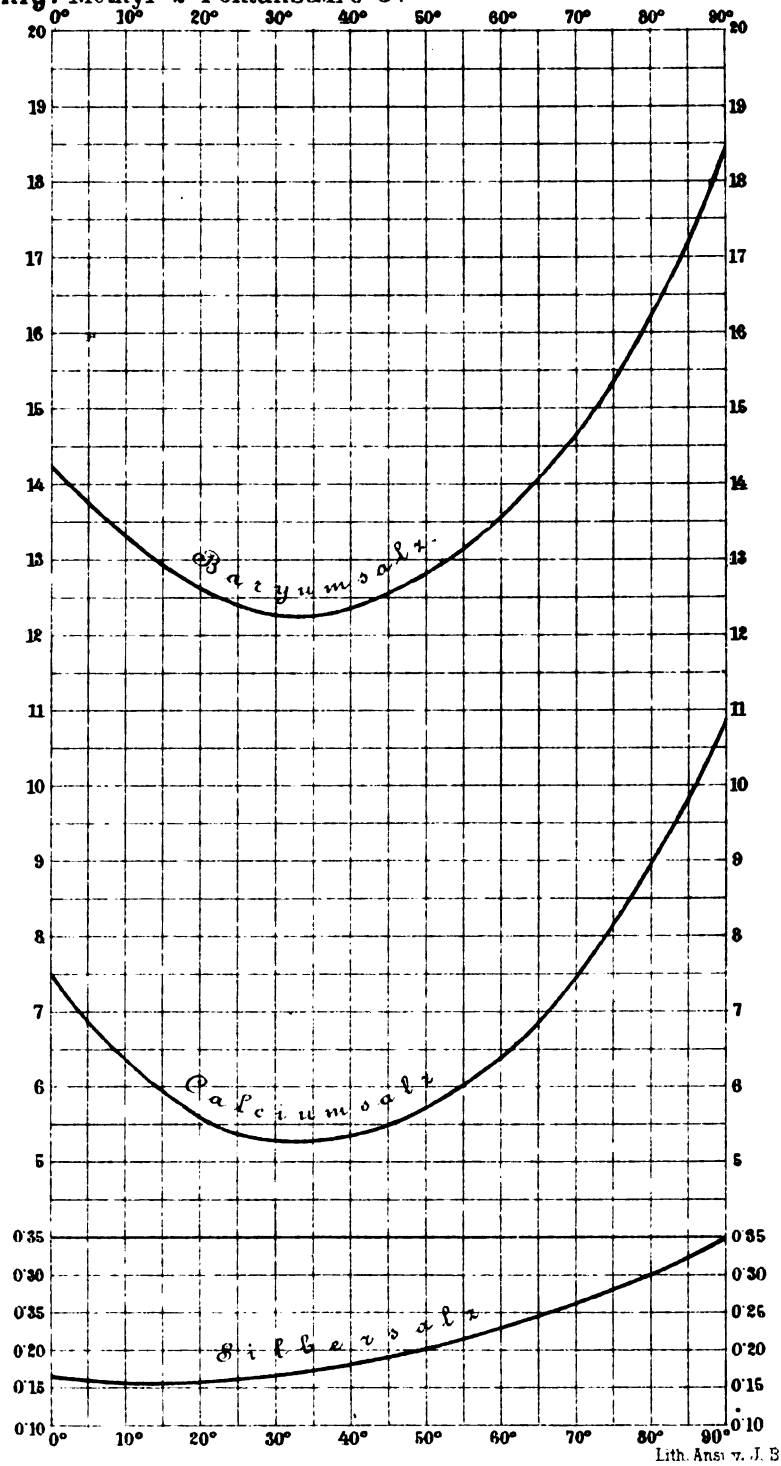
Was die abweichenden Angaben von Lieben und Rossi anbelangt, so kann vielleicht eine Erklärung dafür in der Schlussbemerkung dieser Forscher selbst gefunden werden, welche dahin lautet, dass ihre aus Gährungsamylalkohol dargestellte Capronsäure schwach optisch activ und daher gewiss nicht einheitlich war.

Schwieriger zu erklären sind die Differenzen zwischen meinen Befunden und denen Rohn's, der seine Isocapronsäure aus Isobutylacetessigester dargestellt und daher, wie man erwarten sollte, genau dieselbe Säure in Händen gehabt hat, wie ich. Es wird weiterer Versuche bedürfen, um diesen Mangel an Übereinstimmung aufzuklären.

Am Schlusse meiner Ausführung entbinde ich mich der angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben für seine mir gegebenen Rathschläge im Verlaufe dieser Arbeit den tiefsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google



Lith. Anst. v. J. Barth, VI Wien.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über neue Verbindungen der Chinaalkaloide mit Äthyljodid

von

Zd. H. Skraup und **F. Konek v. Norwall.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einigen Monaten haben wir in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1] über den im Titel genannten Gegenstand kurz berichtet.

Bevor wir die bei den vier Alkaloiden Cinchonin, Chinchonidin, Chinin und Chinidin gesammelten Erfahrungen beschreiben, sei erinnert, dass die genannten Basen im freien Zustand mit Äthylhalogenen, z. B. Äthyljodid erwärmt, bei nicht zu langer Einwirkung bloss 1 Molekül addiren und in ungefärbte Jodide übergehen, die gegen Alkalien sehr beständig und nach ihrem gesammten Verhalten quaternärer Natur sind. In Folge dessen ist sicher eines der zwei Stickstoffatome der genannten Alkaloide tertiär.

Dass auch das zweite Stickstoffatom tertiär ist, geht aus unseren Versuchen hervor. Erwärmt man nämlich die sogenannten neutralen jodwasserstoffsauren Salze der Alkaloide mit Jodäthyl, so wird letzteres im Allgemeinen bemerkenswerth leicht aufgenommen und es entstehen salzartige Verbindungen von gelbrother Farbe, die allgemein aus je 1 Molekül Base, Jodwasserstoffsäure und Äthyljodid bestehen. Diese Verbindungen erhält man aus anderen als den Jodwasserstoffsalzen nicht, da dann complicirte Umsetzungen eintreten. So haben

[1] 26, 1968.

Digitized by Google

wir wahrgenommen, dass salzsaures Cinchonin oder Chinidin mit Jodäthyl erwärmt, sich fast vollständig in jodwasserstoffsaures Salz umwandelt, indem gleichzeitig Chloräthyl entsteht.

Werden die erwähnten, gelbgefärbten Salze mit kohlensauren Alkalien zersetzt, so spalten sie bloss 1 Molekül Jodwasserstoffsäure ab; dieselbe Umsetzung ist bei vorsichtiger Behandlung auch mit Ammoniak oder Ätzalkalien ausführbar. Es entstehen gelb- bis orangerothgefärbte Substanzen, die mit den bisher bekannten weissen Jodäthyladditionsverbindungen des betreffenden Alkaloids isomer sind. Abgesehen von der Farbe sind sie von jenen auch dadurch verschieden, dass sie die gelben alkalisch reagiren und durch ätzende Alkalien, ja Ammoniak viel leichter weiter zersetzt werden, als die bisher bekannten weissen. Hiebei entstehen jodfreie, in Äther leicht lösliche Basen. Gleich den weissen werden auch die gelben Jodäthylverbindungen von Silberoxyd leicht entjodet und in stark basisch reagirende Substanzen verwandelt. Diese sind in Wasser sehr leicht löslich, ziemlich zersetzlich und wurden nicht analysirt. Wir konnten sie aber mit Jodwasserstoffsäure in die ursprünglichen Jodide wieder zurückführen, so dass sie mit ziemlicher Sicherheit als Ammoniumhydroxyde angesprochen werden können.

Nachdem die Chinaalkaloide also im Stande sind, zwei verschiedene Jodäthylverbindungen einzugehen, welche beide das Verhalten quaternärer Jodide zeigen, ist sicher, dass die beiden zwei Stickstoffatome, die sie besitzen, tertiärer Natur sind. Dies ist zwar zu wiederholtenmalen vermuthet, aber bestimmt noch nicht bewiesen worden.

Weiter ist durch die mitgetheilten Thatsachen festgestellt, in welcher Reihenfolge die zwei stickstoffhältigen Kerne Jodäthyl u. dergl. addiren, und ferner, dass in erster Phase die Aufnahme von Säure oder Alkylhalogen an derselben Stelle sich vollzieht.

Versetzt man die schon lange bekannten weissen Jodäthylverbindungen mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man gelbliche Salze, die mit jenen, die aus jodwasserstoffsaurem Salz und Äthyljodid entstehen, nicht identisch sind, vor Allem mit Alkalien wieder die weissen Monojodäthylate abscheiden.

Digitized by Google

Damit ist bewiesen, dass das erste Molekül Jodwasserstoffsäure (und ebenso anderer einbasischer Säuren) an dieselbe Stelle tritt wie das erste Molekül Jodäthyl.

Diese erste stärker basische Stelle ist die sogenannte zweite Hälfte der Alkaloide, jene die beim Zerfall durch Oxydation das Cincholoipon liefert, die zweite schwächer basische demnach die sogenannte erste Hälfte, die in Chinolincarbonsäuren (Cinchonin- und Chininsäure) übergeht.

Denn nur jene Äthyljodide der Chinaalkaloide, welche das Äthyljodid an der zweiten weniger basischen Stelle besitzen, stimmen in Färbung und relativ leichter Zersetzbarkeit mit den Jodäthylverbindungen überein, welche das Chinolin und seine einfacheren Derivate geben.

Auch dieses ist keine neue Behauptung, doch wie uns vorkommt, das erstemal strikte nachgewiesen. Denn dass z. B. das weisse Jodäthyladditionsproduct des Cinchonins oxydirt Cinchoninsäure liefert, könnte doch auch unter der Annahme erklärt werden, Jodäthyl sei an den Chinolinkern getreten, bei der Oxydation aber vollständig wieder abgespalten worden.

Es sei noch hinzugefügt, dass die neuen gelben Äthyljodide mit Äthyljodid weiter behandelt, in dieselben Verbindungen der Alkaloide mit zwei Molekülen Jodäthyl übergehen, welche aus den weissen Äthyljodverbindungen entstehen.

Dies in Verbindung mit anderen schon angeführten Thatsachen spricht dafür, dass bei den studirten Processen tiefer gehende Umlagerungen ausgeschlossen werden können.

Um die Verschiedenheit der isomeren Verbindungen ein und desselben Alkaloids mit Jodäthyl einfacher auszudrücken, werden wir bei den Namen jener, die direct aus den freien Alkaloiden durch Einwirkung von Jodäthyl entstehen, den Namen »Jodäthyl« vorsetzen, also z. B. (weisses) Jodäthylcinchonin, jene aber, die sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf das jodwasserstoffsaure Salz bilden, also das Jodäthyl an der schwächer basischen Gruppe entfalten, dadurch, dass wir das »Jodäthyl« dem Namen des Alkaloids nachsetzen, also z. B. (gelbes) Cinchonidinäthyljodid.

Digitized by Google

Cinchonin.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf jodwasserstoffsaures Cinchonin erfolgt in der Kälte äusserst träge. Eine gesättigte alkoholische Lösung des Salzes mit der dreifachen theoretischen Menge von Jodäthyl vermischt, hatte nach achttägigem Stehen sich kaum gefärbt und war sowohl in der Lösung, als in den ausgeschiedenen Krystallen nur unverändertes Cinchonin nachweisbar.

Leicht geschieht die Addition in der Wärme. Um gute Ausbeute zu erzielen, muss möglichst wenig Alkohol genommen und darf nicht länger als etwa zwei Stunden erhitzt werden. Auf 40 Theile des Salzes nimmt man zweckmässig 10 bis 15 Theile Alkohol, 15 Theile Jodäthyl und erhitzt im Druckrohr. Der Inhalt ist nach dem Erkalten ein harter Krystallkuchen; er wird zerdrückt, mit Alkohol angerieben und gewaschen, bis das Ablaufende nur mehr lichtgelb ist, und dann aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten fällt ein Öl aus, das rasch in Krystalle übergeht. Nach völligem Auskrystallisiren bilden diese kurze, dicke Prismen. Die Ausbeute ist etwa 75% der Theorie.

Das so entstandene jodwasserstoffsaure Cinchoninjodäthyl ist in Äthylalkohol selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich, leicht in heissem, schwierig in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünntem Weingeist. Die charakteristische Eigenschaft, dass verdünnter Alkohol in der Hitze und in der Kälte auffallend leichter löst als Alkohol oder Wasser allein, findet sich bei den später beschriebenen Verbindungen des Cinchonidins, Chinins und Chinidins wieder. Im Capillarrohr erhitzt, gibt es um 200° Jod ab, wird dann etwas lichter und schmilzt bei 245—250° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen. Da der Schmelzpunkt ein Zersetzungspunkt ist, findet man ihn bei verschiedenen Bestimmungen selbstverständlich nicht immer ganz gleich, dasselbe gilt für alle in dieser Mittheilung neu beschriebenen Verbindungen.

Sowohl die aus Wasser, wie die aus Alkohol krystallisirte Substanz verliert im Vacuum, sowie bei 100° nichts an Ge-

Digitized by Google

wicht und ist auch nach der Analyse wasserfrei nach der Formel $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.HJ$ zusammengesetzt.

1. 0·3493 *g* gaben 0·2836 *g* AgJ.
2. 0·2782 *g* gaben 0·4450 CO_2 und 0·1218 *g* H_2O.

	Berechnet für $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	43·59	—	43·61
H	4·84	—	4·85
J	43·95	43·89	—

Bei der Zersetzung mit Soda, Ammoniak oder Ätzkali geht das Salz unter Abspaltung von 1 Molekül Jodwasserstoff in das orangegefärbte Cinchoninjodäthyl über. Am sichersten und mit der besten Ausbeute bewirkt man die Zersetzung derart, dass man das höchst fein zerriebene Salz mit etwas überschüssigem Ammoniak verrührt. Es verwandelt sich momentan in ein dunkelorangerothes Öl, das nach sehr kurzer Zeit erstarrt. Die Krystalle sind in Alkohol und besonders in Wasser in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht löslich. Aus Wasser schiessen feine, weiche orangerothe Nadeln, aus Alkohol orangegelbe Warzen an, die aus kleinen Prismen bestehen. Beim Umkrystallisiren muss wegen leichter Zersetzlichkeit langes Erhitzen vermieden werden. Im Capillarrohr tritt bei 170° Schwarzfärbung ein, der Schmelzpunkt ist unscharf bei 184°. Die lufttrockene Substanz ist krystallwasserfrei, bei langem Liegen wird sie braunschwarz, auch wenn sie im Dunkeln wohlverschlossen aufbewahrt war.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

1. 0·2820 *g* gaben 0·1438 *g* AgJ.
2. 0·2888 *g* gaben 0·1514 *g* AgJ.
3. 0·2207 *g* gaben 0·1195 *g* H_2O (CO_2-Bestimmung misslang).
4. 0·2000 *g* gaben 0·4084 *g* CO_2 und 0·1083 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$	1.	2.	3.	4.
C	56·00	—	—	—	55·69
H	6·00	—	—	6·01	6·01
J	28·22	27·55	28·33	—	

Digitized by Google

Die verdünnt alkoholische Lösung hat stark alkalische Reaction. Wird das Cinchoninäthyljodid oder dessen jodwasserstoffsaures Salz mit kaustischen Alkalien erhitzt, so bildet sich fast augenblicklich ein dunkles Harz, das in Äther leicht löslich und jodfrei ist. Unter denselben Umständen bleibt das bisher bekannte weisse Jodäthylcinchonin ganz unverändert. Mit Silberoxyd reagirt die neue Verbindung aber ganz ähnlich wie das weisse Isomere.

Beim Schütteln einer wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Cinchoninäthyljodids mit überschüssigem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche Substanz, die im Vacuum eingedunstet sich bräunt und amorph hinterbleibt.

Wird das Filtrat mit ungefähr der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure vermischt, so krystallisirt nach dem Einengen das ursprüngliche Salz wieder aus, und dieses gibt mit Ammoniak zerlegt, wieder das gelbe Cinchoninäthyljodid. Zweifellos entseht vermittelst Silberoxyd eine Ammoniumbase, die mit Jodwasserstoff das ursprüngliche Jodid wieder regenerirt. Diese ist ziemlich zersetzlich und krystallisirt schwer. Beim Eindunsten des Filtrates vom Silberoxyd über Schwefelsäure im Vacuum hinterbleibt eine spröde, glasartige Masse, die braun gefärbt und in Wasser nur mehr theilweise löslich ist. Der unlösliche Theil ist in Alkohol leicht löslich und wird durch Äther theilweise wieder gefällt. Der wasserlösliche, alkalisch reagirende wird durch Eindunsten am Wasserbade in ein unlösliches, rothes Harz übergeführt.

Auch die frisch bereitete Lösung des Ammoniumhydrates wird durch sehr concentrirte Kalilauge flockig gefällt, der Niederschlag ist in Wasser nur theilweise wieder löslich.

Complicirter zerlegen kaustische Alkalien oder stark überschüssiges Ammoniak. Verdünnte wässerige oder verdünnt alkoholische Lösungen geben mit Ammoniak oder mässig concentrirtem Ätzkali in der Kälte nur geringe Mengen eines Niederschlages und nur durch sehr concentrirte Ätzkalilösung scheiden sich erheblichere Mengen der Base ab, die nicht in Wasser, leicht aber in Äther löslich ist. Die Ausbeuten sind schlecht. Die Base ist sehr zersetzlich und besonders luft-

Digitized by Google

empfindlich, die weitere Untersuchung desshalb noch nicht abgeschlossen; nur so viel ist mit Sicherheit festzustellen gewesen, dass sie mit überschüssigem Jodwasserstoff statt dem jodwasserstoffsauren Cinchoninäthyljodid ein anderes amorphes in Alkohol leicht lösliches Salz liefert.

Das gelbe Cinchoninäthyljodid verbindet sich in der Wärme sehr leicht mit einem zweiten Molekül Äthyljodid zu dem schon bekannten Cinchonindiäthyljodid. Bei nicht genügender Vorsicht tritt aber in Folge secundärer Reactionen bedeutende Verharzung ein, welche die Reinigung erschwert. Sie lässt sich fast völlig vermeiden, wenn das Cinchoninäthyljodid in mässiger Wärme in absolutem Methylalkohol gelöst, dann ein kleiner Überschuss von Äthyljodid zugefügt und bei Zimmertemperatur hingestellt wird. Nach kurzer Zeit scheiden sich die gelben Krystalle des Cinchonindiäthyljodids ab, denen sich allmälig dunklere unveränderter Substanz beimischen. Durch gelindes Erwärmen lassen sich letztere aber leicht wieder in Lösung bringen. Nach einigen Tagen wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die Krystalle schmelzen bei 267°, sind in Weingeist selbst in der Hitze sehr schwer, wenig leichter in Holzgeist, ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löslich.

Bei der Krystallisation aus Wasser entstehen regelmässig orangerothe, mehr tafelartig ausgebildete Individuen neben heller gefärbten Prismen, welche im Schmelzpunkt aber nicht verschieden sind. Dieselben zwei Modificationen beobachteten wir bei dem gleichfalls bei 267° schmelzenden Cinchonindiäthyljodid, das wir aus dem weissen Jodäthylcinchonin bereitet hatten. Dabei konnten wir constatiren, dass letzteres das zweite Molekül Jodäthyl viel schwieriger aufnimmt, wie das gelbe Cinchoninäthyljodid, denn auch nach 5—6-stündigem Erhitzen unter Druck auf 100° war es theilweise noch unverändert.

Jodwasserstoffsaures Jodäthylcinchonin. Löst man das weisse Jodäthylcinchonin in verdünnter Salzsäure und trägt feingepulvertes Jodkalium ein, so fällt ein kanariengelber Niederschlag aus, der in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten derbe, doch meist verzerrte Prismen von lichtgelber Farbe liefert. Sie schmelzen bei 220—222° und enthalten Krystall-

Digitized by Google

wasser, wodurch sie sich von der früher beschriebenen isomeren Verbindung scharf unterscheiden. Die Substanz wurde exsiccatortrocken analysirt.

0·3764 *g* gaben 0 2960 *g* AgJ.

0·2654 *g* gaben 0·4110 *g* CO_2 und 0·1253 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.HJ+H_2O$	Gefunden
C	42 28	42·24
H	5·03	5·24
J	42·61	42·50

Das Krystallwasser ist sehr fest gebunden. Bei 140° war schon starke Braunfärbung eingetreten, als erst 1·71% entwichen waren, während 1 Molekül H_2O 3·02 erfordert.

Die wässerige Lösung des Salzes scheidet mit Ammoniak vermischt einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der jodhältig ist, aus Wasser umkrystallisirt übereinstimmend mit der Angabe von Claus bei 259—260° schmilzt, desshalb das bekannte weisse Jodäthylcinchonin ist. Dieses entsteht auch bei längerem Kochen des Salzes mit Ätzkali.

Cinchonidin.

Das jodwasserstoffsaure Cinchonidin ist erst vor kurzer Zeit im hiesigen Institute von Schuster dargestellt worden. Wird es mit 2 Theilen Alkohol und etwas mehr als der berechneten Menge Jodäthyl im Einschlussrohr 4 Stunden erhitzt und genau so verfahren, wie es beim Cinchonin beschrieben wurde, so krystallisiren aus Wasser nach vorübergehender Trübung sehr gut ausgebildete gelbe Prismen, etwas lichter wie die Cinchoninverbindung, die meist zu Gruppen vereinigt sind. Die Lösungsverhältnisse sind denen des analogen Cinchoninderivates ganz ähnlich, der Schmelzpunkt liegt bei 243°, die Substanz ist gleichfalls wasserfrei. Selbstverständlich ist zur Gewinnung ganz überflüssig, dass man das jodwasserstoffsaure Cinchonidin krystallisirt darstellt, sondern man kann mit gutem Erfolg so verfahren, dass man salzsaures Cinchonidin in absolutem Alkohol löst, die erforderliche Menge Jodkalium gelöst

Digitized by Google

in der geringsten Menge heissen Wassers zufügt, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat dann mit Äthyljodid umwandelt.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet; ein merklicher Verlust trat nicht ein.

0·3585 *g* gaben 0·2912 *g* AgJ.
0·2984 *g* gaben 0·4737 *g* CO_2 und 0·1280 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	43·59%	43·29%
H	4·84	4 77
J	43·95	43·90

Wird die bei mässiger Wärme bereitete wässerige Lösung des Salzes rasch abgekühlt und mit Ammoniak in geringem Überschusse versetzt, so fällt ein dunkelorangegelbes Öl aus, das bald erstarrt und aus verdünntem Weingeist in Form warzenförmig gruppirter Nädelchen von der Farbe des Jodbleis anschiesst. Das neue Cinchonidinäthyljodid schmilzt unter Zersetzung bei 175°, also fast gleich der Cinchoninverbindung, gleich der es schwierig in Alkohol und Wasser, leicht in verdünntem Weingeist löslich ist. Auch sie ist krystallwasserfrei und auch ihre Lösungen reagiren alkalisch. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.

1. 0·1752 *g* gaben 0·0900 *g* AgJ.
2. 0·1615 *g* gaben 0 6810 *g* AgJ.
3. 0·1947 *g* gaben 0·3993 *g* CO_2 und 0·1080 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	56·00	—	—	55·93
H	6·00	—	—	6·16
J	28·22	27·76	28·34	—

Erhitzt man das neue Cinchonidinäthyljodid mit etwas Alkohol und überschüssigem Jodäthyl im Druckrohr $^1/_2$ bis 1 Stunde auf 100°, so geht es vollständig in die schon von Claus[1] beschriebene Dijodäthylverbindung des Cinchonidins über.

[1] Berl. Ber. 11, 1821, aus sogenanntem Homocinchonidin.

Digitized by Google

Die entstandenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus ihm umkrystallisirt, schmelzen wie Claus beschreibt, bei 255°; nur fanden wir sie krystallwasserfei, während Claus 1 Molekül Krystallwasser beobachtet hat.

0·1840 *g* gaben 0·1431 *g* AgJ.

	Berechnet	Gefunden
J	41·91	42·02

Ganz dieselbe Substanz entstand durch Einwirkung von Jodäthyl auf das schon von Claus dargestellte weisse Jodäthylcinchonidin. Ebenso wie beim Cinchonin war längeres (5—6-stündiges) Erhitzen unter Druck auf 100° nothwendig, um befriedigende Ausbeuten zu erzielen.

Isomeres jodwasserstoffsaures Jodäthylcinchonidin. Auf Zusatz von gepulvertem Kaliumjodid zur Lösung des weissen Jodäthylcinchonidins in verdünnter Salzsäure fällt ein hellgelbes Salz aus, das aus Wasser umkrystallisirt, feine verfilzte Nadeln bildet. Beim Erhitzen wird es zwischen 100° und 130° orangegelb, zwischen 140—150° unter Jodverlust wieder lichter, um unter starker Zersetzung bei 231° zu schmelzen. Mit Ammoniak übergossen, geht es wieder in das bei 261° schmelzende Jodäthylcinchonidin über. Auch dieses Salz enthält wie die analoge Cinchoninverbindung 1 Molekül Krystallwasser, das es im Exsiccator über H_2SO_4 nicht, im Vacuum langsam, rasch bei 105° abgibt.

0·2890 *g* gaben 0·2266 *g* AgJ.
0·3117 *g* gaben 0·4801 *g* CO_2 und 0·1420 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5J.C_{19}H_{22}N_2O.HJ+1$ Mol. H_2O
C	42·00	42·28
H	5·06	5·03
J...	42·37	42·61

1. 0·8664 *g* verloren bei 105° 0·0277 *g*.
2. 1·6641 *g* verloren im Vacuum 0·0342 *g*.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
1 Mol. 3·02	3·19	2·05

Digitized by Google

Ebenso wie beim Cinchonin haben wir das Verhalten des neuen gelben Cinchonidinäthyljodids gegen Silberoxyd und Alkalien untersucht und dasselbe ganz ähnlich gefunden.

Auch hier wurde festgestellt, dass mit Silberoxyd eine leicht zersetzliche jodfreie Base entsteht, die in Wasser sehr leicht löslich ist, und mit etwas überschüssigem Jodwasserstoff vorsichtig eingedunstet, wieder das jodwasserstoffsaure Cinchonidinäthyljodid liefert.

Chinin.

Das neutrale jodwasserstoffsaure Salz widersteht, wie wir uns überzeugt haben, der Krystallisation hartnäckig.[1] Wir haben desshalb von seiner Isolirung ganz abgesehen und ähnlich gearbeitet, wie beim Cinchonidin schon erwähnt ist.

Folgende Verhältnisse sind recht bequem. 5 Theile salzsaures Chinin gelöst in 2 Theilen Alkohol werden mit der ganz concentrirt-wässerigen Lösung von 2·5 Theilen Jodkalium vermischt, man saugt vom abgeschiedenen Chlorkalium ab, wäscht mit Alkohol nach und erhitzt das Filtrat im Einschmelzrohr mit 2·5 Theilen Jodäthyl 3—4 Stunden im kochenden Wasserbade.

Der Rohrinhalt krystallisirt in der Regel nicht, sondern erst nach dem Einengen, erstarrt aber dann leicht zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so lichtbräunlichgelbe Blättchen, bei langsamer Bildung grosse Platten von dunklerer Färbung.

Sie sind das jodwasserstoffsaure Chininäthyljodid. In heissem Wasser sind sie sehr leicht, schwieriger in kaltem löslich, spielend leicht in kochendem, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Die heisse alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten ein Magma tief gelber Krystalle ab, die aus Wasser wieder als bräunlichgelbe Blätter anschiessen. Die gelben Krystalle schmelzen bei 234°, die bräunlichgelben unscharf zwischen 75° bis 80°.

---

[1] Die meisten Beobachter beschreiben es amorph, nur Bauer (Fehling's Wörterbuch) hat es einmal krystallisirt bekommen.

Digitized by Google

Bräunlichgelbe Blätter lufttrocken analysirt:

1. 0·5434 *g* verloren im Exsiccator 0·0325 *g*.
2. 0·4887 *g* verloren im Exsiccator 0·0276 *g*
3. 0·2269 *g* verloren bei 60—100° 0·0195 *g*.

Berechnet für $HJ.C_{10}H_{24}N_2O_2C_2H_5J + 3H_2O$	Gefunden		
	1.	2.	3.
2 Mol. 5·44	5·98	5·64	—
3 Mol. 8·15	—	—	8·50

Im Exsiccator entweichen also nur 2 Moleküle Wasser.

Exsiccatortrocken analysirt:

1. 0·2059 *g* gaben 0·1540 *g* AgJ.
2. 0·2812 *g* gaben 0·2120 *g* AgJ.
3. 0·2655 *g* gaben 0·1988 *g* AgJ.
4. 0·1444 *g* gaben 0·2234 *g* CO_2 und 0·0687 *g* H_2O.

	Berechnet für $HJ.C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J + 1$ Mol. aq.	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	42·17	—	—	—	42·17
H	5·11	—	—	—	5·28
J	40·57	40·42	40·73	40·46	—

Tiefgelbe Krystalle aus Alkohol:

0·8927 *g* verloren im Vacuum 0·0609, dann bei 100° 0·0176 = 8·79%.
0·3417 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·2643 *g* AgJ.

	Berechnet für $HJ.C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$	Gefunden
J	41·77	41·80

Beide Krystallisationen haben trotz ihres so verschiedenen Schmelzpunktes dieselbe Zusammensetzung. Ob die aus Alkohol entstehende anstatt Krystallwasser Krystallalkohol enthält (berechnet für 3 Moleküle H_2O: 8·15%, für $1\frac{1}{2}$ C_2H_6O: 10·19), haben wir nicht untersucht.

Im Vacuum werden die gelben Krystalle dunkler, an der Luft dann wieder lichter, umgekehrt die bräunlichgelben lichter, um an der Luft wieder den bräunlichen Stich anzunehmen.

Digitized by Google

Chininäthyljodid. Aus dem jodwasserstoffsauren Salz erhält man es auf Zusatz von Soda oder Ammoniak, wenn ersteres in etwa 50%igem Alkohol gelöst war, in Form langer Nadeln, die man aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt. Es ist in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht, in Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Es reagirt stark alkalisch, erweicht bei etwa 85° und schmilzt bei 93° ohne Zersetzung; es enthält 3 Moleküle Krystallwasser, von denen zwei im Exsiccator, das dritte nur unter Zersetzung bei höherer Temperatur entweichen.

0·6970 *g* lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator 0·0494 *g*.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J+3H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	6·74	7·08%

0·2704 *g* exsiccatortrocken gaben 0·1278 *g* AgJ.
0·1774 *g* exsiccatortrocken gaben 0·3505 *g* CO_2 und 0·1057 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J+1aq$	Gefunden
C	53·01	53·87
H	6·22	6·61
J	25·50	25·54

Chinindijodäthyl. Das gelbe Chininäthyljodid verbindet sich ziemlich leicht mit Jodäthyl; es genügt zur vollständigen Verwandlung die in wenig Alkohol gelöste Substanz mit überschüssigem Jodäthyl etwa zwei Stunden am Rückflusskühler zu kochen. Beim Verdunsten im Exsiccator schiessen hellgelbe Prismen an, die aus verdünntem Weingeist leicht umzukrystallisiren sind.

Ganz dieselbe Verbindung entsteht aus dem weissen Jodäthylchinin, nur schwieriger; man muss zur vollständigen Überführung unter Druck und etwa acht Stunden auf 100° erhitzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140°, und zwar sowohl bei der lufttrockenen krystallwasserhältigen und bei der getrockneten Substanz.

Digitized by Google

0·4477 *g* verloren bei 105° 0·0339 *g*.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2+3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	7·82	7·09

1. 0·1627 *g* Trockensubstanz gaben 0·1224 *g* AgJ.
2. 0·1788 *g* Trockensubstanz gaben 0·1330 *g* AgJ.

	Berechnet	1.	2.
J	39·93	40·65	40·19

Isomeres jodwasserstoffsaures Jodäthylchinin. Es entsteht ganz analog wie die früher erwähnten Verbindungen von Cinchonin und Cinchonidin durch Auflösen des weissen Jodäthylchinins in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Jodkalium. Das Salz krystallisirt bald in Nadeln, bald in verzerrten Platten, meist neben einander. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 200°. Es ist von dem jodwasserstoffsauren Chininäthyljodid schon im Ansehen, hauptsächlich dadurch aber verschieden, dass es, mit Ammoniak zerlegt, das weisse Jodäthylchinin liefert.

Das gelbe Chininäthyljodid reagirt mit Silberoxyd, mit stark überschüssigem Ammoniak und Ätzkali ganz so wie das Cinchonin- und Cinchoninäthyljodid und liefert auch Producte von ganz analogen Eigenschaften.

Durch Neutralisation der mit Silberoxyd entstehenden Ammoniumbase mit Jodwasserstoffsäure haben wir wieder das jodwasserstoffsaure Chininäthyljodid gewonnen und aus diesem das gelbe Chininäthyljodid abgeschieden.

Chinidin.

Die Überführung des Chinidins in das jodwasserstoffsaure Salz des Chinidinäthyljodids durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Chinidin mit Jodäthyl bietet Schwierigkeiten, die wir nicht überwunden haben. Bei Abwesenheit von Alkohol reagirt das Jodmethyl gar nicht, bei Anwesenheit bloss unter Bildung von Äther und Jodwasserstoff.

Ähnlich reagiren Chlor- und Bromäthyl.

Digitized by Google

Das Chinidindijodäthyl ist bisher nicht dargestellt worden. Man erhält es unschwer, wenn man das nach Stenhouse[1] dargestellte weisse Jodäthylchinidin (aus Chinidin und Äthyljodid) mit Alkohol und überschüssigem Jodäthyl 6—8 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Die eingedampfte Lösung scheidet harte hellgelbe Prismen ab, die aus verdünntem Alkohol (25 Vol. Proc.) umkrystallisirt, bei 134° schmelzen. Sie enthalten 3 Moleküle Krystallwasser (wie das Chinindijodäthyl), das im Vacuum vollständig entweicht, an der Luft aber nur zu zwei Dritteln wieder aufgenommen wird. Im Vacuum wird die Substanz dunkelchromgelb, an der Luft wieder hell. Solcher Farbenwechsel infolge Veränderung im Krystallwassergehalt tritt nebenbei bemerkt fast bei allen von uns beschriebenen Verbindungen auf.

0·1556 *g* im Vacuum getrocknet gaben 0·1141 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2$	Gefunden
J.....	39·93	39·63

0·5600 *g* lufttrocken verloren im Vacuum 0·0411 *g* H_2O.

Berechnet für 3 Moleküle	Gefunden
7·82	8·05

Über die Oxydationsproducte der neuen Äthyljodverbindungen wird demnächst eingehender berichtet werden.

Wir möchten noch zufügen, dass die Gewinnung der neuen Jodäthylverbindungen bei Einhaltung bestimmter Verhältnisse auch in offenen Gefässen leicht möglich ist.

Zum Schlusse noch Folgendes. Die wesentlichsten Resultate, die wir hier für das Cinchonin, Cinchonidin und Chinin ausführlich beschreiben, haben wir in gedrängter Fassung im Juli d. J. der deutschen chemischen Gesellschaft eingesendet; sie sind im 14. Hefte der Berliner Berichte, das am 25. September erschien, veröffentlicht.

Im Anzeiger der kaiserl. Akademie vom 19. October ist nun eine Notiz des Herrn Lippmann erschienen, in welcher

[1] Liebig's Annalen, 129, 20.

Digitized by Google

dieser sich ausdrücklich und ganz allgemein vorbehält, eine vereinzelte Beobachtung, die er mit Methyljodid beim Cinchonin gemacht hat und die ihn zu ähnlichen Schlüssen führte wie die unseren, auch auf andere Chinaalkaloide, wie das Cinchonidin, Chinin etc. auszudehnen.

Wenn Herr Lippmann die Erfahrungen, die wir mit Äthyljodid bei den verschiedenen Alkaloiden gemacht haben, mit Methyljodid überprüfen will, haben wir selbstverständlich nicht das Geringste einzuwenden. Wir sind auch gerne bereit, bei weiterer Verfolgung des Themas mit Herrn Lippmann eine Theilung zu treffen, vorausgesetzt, dass er uns vorher ganz genau und bestimmt jene Reactionen nennt, die er mit solch neuen Halogenalkylverbindungen ausführen möchte, wir können ihm aber die Berechtigung, über das Capitel unbeschränkt zu verfügen, nicht zugestehen. Denn seine einen einzigen Fall betreffende sehr dürftige Notiz, die erst niedergeschrieben wurde, als unsere Mittheilung ihm schon vorgelegen ist, enthält buchstäblich nichts, was nicht durch Analogieschlüsse aus unseren Angaben in den Berichten abgeleitet werden kann.

Digitized by Google

Über die Zersetzung der α′-Oxynicotinsäure durch nascirenden Wasserstoff

von

Th. v. Smoluchowsky.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Bekanntlich hat die Untersuchung[1] der stickstofffreien, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Pyridinmono- und dicarbonsäuren entstehenden Producte ergeben, dass diese dadurch aus letzteren hervorgehen, dass Wasserstoffaufnahme erfolgt und der Complex $-CH=N-CH=$ endlich in $-CO-O-CH_2-$ umgewandelt wird und so δ-Oxylactonsäuren, beziehungsweise δ-Oxy-Dicarbonsäuren entstehen. Es war von Interesse, festzustellen, wie sich Oxypyridincarbonsäuren der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff gegenüber verhalten würden, und ich habe daher die α′-Oxynicotinsäure, die verhältnissmässig leicht in grösserer Menge erhältlich ist, einer solchen Untersuchung unterworfen.

Das Ausgangsmaterial wurde dargestellt nach den Angaben von Pechmann[2] aus der Cumalinsäure, respective ihrem Methyläther. Die rohe α′-Oxynicotinsäure erhielt ich in Form eines röthlichen Pulvers, welches durch Kochen mit Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Sie bildete dann ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches den von Pechmann angegebenen Schmelzpunkt (303° C.) zeigte. Derselbe bewies die Identität und Reinheit meines Präparates.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 11, 501; 13, 578; 13, 840.

[2] Berl. Ber., XVII, 936; XVII, 2384. — Ann., 264, 261.

Digitized by Google

Einwirkung von Natriumamalgam auf α′-Oxynicotinsäure.

Vorversuche haben gezeigt, dass der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Natriumamalgam auf α′-Oxynicotinsäure kein so glatter ist, wie dies bei Pyridincarbonsäuren beobachtet wurde, und zwar werden je nach Concentration und Alkalität die verschiedenen Zersetzungsproducte in wechselnder Quantität gebildet, von welchen nur zwei in gut charakterisirbarem Zustande zu erhalten sind. Da ich die letzteren in erster Reihe in Berücksichtigung zog, stellte ich Versuche an, unter welchen Bedingungen sich die Ausbeute an denselben am günstigsten gestalte. Bei Einhaltung der folgenden Vorschrift ergaben sich die besten Resultate:

20 *g* reiner α′-Oxynicotinsäure wurden in 1 *l* heissen Wassers gelöst, mit der berechneten Menge (circa 8 *g*) Natriumcarbonat neutralisirt und zum Kochen gebracht. Dann wurde 4-procentiges Natriumamalgam portionenweise eingetragen, wobei in kurzer Zeit lebhafte Ammoniakentwicklung erfolgte und sich die Flüssigkeit schwach gelb färbte. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutralisirte ich partiell den Überschuss des Alkalis, wobei ich jedoch darauf achtete, dass die Reaction immer schwach alkalisch bleibe. Nach etwa vier Stunden Kochens, während welcher Zeit die verdampfte Wassermenge stets erneuert wurde, hatte die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht.

Nach dem Erkalten neutralisirte ich die Lösung, filtrirte von einigen Flocken ab und dampfte im Wasserbade ein.

Als das Natriumsulfat sich abzuscheiden begann, wurde die Masse behufs Freimachung der sauren Zersetzungsproducte noch mit 7 *g* Schwefelsäure versetzt und hierauf bis zur Trockene eingedampft.

Die so gewonnene Salzmenge extrahirte ich bis zur völligen Erschöpfung mit heissem 96%igem Alkohol am Rückflusskühler.

Die geringe Quantität der in den Alkohol gegangenen Natriumsalze wurde durch Einengen der vereinigten, gelb gefärbten, alkoholischen Lösungen und Behandeln derselben mit Ätheralkohol beseitigt. Nach dem Verjagen des letzteren

Digitized by Google

erfolgte die weitere Reinigung des erhaltenen Productes. Dasselbe wurde mit Barytwasser bis zur bleibenden alkalischen Reaction gekocht, dann das so gebildete Baryumsalz der Zersetzungsproducte mittelst verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der Überschuss der letzteren durch Kochen mit Bleicarbonat entfernt und nach dem Filtriren des Niederschlages das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei befreite Flüssigkeit erreichte bei Wasserbadtemperatur syrupöse Consistenz und wurde hierauf über Schwefelsäure langsam abdunsten gelassen. In wenigen Tagen schieden sich nun aus dem hellgelb gefärbten Syrup reichliche Mengen von Krystallen ab. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war, wurden diese abgesaugt und einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Diese Operation verursachte namhafte Verluste, da den Krystallen hartnäckig Mutterlauge anhaftet, die sich nur schwer beseitigen lässt. Die Ausbeute an krystallisirenden Substanzen belief sich im günstigsten Falle auf 25% der in Verwendung genommenen α'-Oxynicotinsäure, während von den syrupös bleibenden Producten circa 70% erhalten wurden. Sie erhöhte sich auch nicht, wenn während der Einwirkung des Natriumamalgams durch Einleitung von Kohlensäure das freie Alkali neutralisirt wurde. In letzterem Falle sank die Ausbeute an Krystallen auf etwa 15% herab.

In stark alkalischer Lösung trat die Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure nur in untergeordneter Weise ein; denn als ich eine Lösung von 30 *g* α'-Oxynicotinsäure und 100 *g* Ätzkali in circa 500 cm^3 Wasser mit einem bedeutenden Überschuss von Natriumamalgam während 8 Stunden behandelte, war nur eine schwache Ammoniakentwicklung zu erkennen und wurde aus der Lösung nach dem Neutralisiren fast die Hälfte der α'-Oxynicotinsäure wieder gewonnen. Der Theil, welcher Zersetzung erfuhr, lieferte kaum nennenswerthe Mengen der krystallisirenden Substanzen, hauptsächlich aber die syrupöse Masse.

Die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene krystallisirende Ausscheidung ist auch nach dem wiederholt vorgenommenen Umkrystallisiren keine einheitliche Substanz, denn sie konnte nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten

Digitized by Google

werden und erwies sich bei genauer Betrachtung als ein Gemisch zweier krystallisirender Körper. Die Trennung dieser beiden war mir lange unmöglich, trotzdem dieselben eine ziemlich differente Löslichkeit in Wasser besitzen. Erst durch Verwendung von Essigäther als Lösungsmittel vermochte ich dieselbe durchzuführen. In dem Gemisch der beiden ist eine Substanz (*a*) vorhanden, welche in Essigäther ziemlich leicht löslich ist und daher von der zweiten Verbindung (*b*), die vom Essigäther nur sehr schwer und in der Wärme aufgenommen wird, getrennt werden konnte. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther führte nicht zum Ziele, und ich musste durch wiederholte Auflösung der einzelnen Krystallfractionen, Vereinigen der Ausscheidungen von gleichem Schmelzpunkte und Wiederumkrystallisiren die Trennung vervollständigen. Als endlich die beiden Körper soweit isolirt waren, dass sie gleichen Schmelzpunkt zeigten, habe ich jeden für sich aus Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung (*a*) ist stickstofffrei, (*b*) hingegen enthält Stickstoff. Durch die Reinigung mit Essigäther gelingt es auch, die letzten Spuren des syrupösen Zersetzungsproductes (*c*) der α'-Oxynicotinsäure vollständig zu entfernen.

Untersuchung von (*a*).

Der mit (*a*) bezeichnete Körper stellt sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und nach Entfärbung mit Thierkohle als eine rein weisse, gut krystallisirende Substanz dar, die den Schmelzpunkt 141° C. (uncorr.) besitzt. Wird eine verdünnte, wässerige Lösung der Säure, die ich mit Rücksicht auf die späteren Ausführungen als Iso-α-Methylglutaconsäure bezeichnen will, allmälig im Exsiccator verdunsten gelassen, so scheidet sich die Säure nicht selten in wohlausgebildeten, monoklinen Prismen ab, die eine beträchtliche Grösse erreichen, und welche einen lebhaften Glasglanz besitzen.

Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, eine Untersuchung der Krystalle auszuführen und theilt hierüber Folgendes mit.

„Krystallsystem: monosymmetrisch.

Digitized by Google

Elemente: $a : b : c = 0{\cdot}8360 : 1 : 0{\cdot}4558$,
$\eta = 100° 33'$,
beobachtete Formen: 100, 110, 101, $\bar{1}01$.
Gerechnete normale Winkel:

$100.001 = 79° 27'$
$100.101 = 53° 28'$
$101.\bar{1}01 = 56° 45'$
$\bar{1}01.\bar{1}00 = 69° 47'$
$100.110 = 39° 25'$
$110.\bar{1}10 = 101° 10'$
$110.101 = 62° 37'$
$110.10\bar{1} = 74° 31'$.

Habitus: Die Krystalle sind nach der x-Axe verlängert und bilden Prismen, die aus den Flächen 100, $\bar{1}01$, 101 gebildet sind, wobei dieselben in der angegebenen Reihenfolge entwickelt sind.«

Die Säure ist leicht in kaltem Wasser, reichlich aber in der Hitze löslich. Alkohol und Essigäther nehmen sie ebenfalls leicht auf, Äther nur schwer, und Schwefelkohlenstoff nahezu gar nicht. Sie ist krystallwasserfrei.

Die Elementaranalysen, welche ich mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vornahm, ergaben folgende Zahlen, aus welchen die Formel $C_6H_8O_4$ gerechnet werden konnte.

I. 0·2393 *g* Substanz lieferten 0·4364 *g* Kohlensäure und 0·1198 *g* Wasser.

II. 0·2254 *g* Substanz gaben 0·4128 *g* Kohlensäure und 0·1133 *g* Wasser.

III. 0·2154 *g* Substanz gaben 0·3927 *g* Kohlensäure und 0·1122 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	Gerechnet für $C_6H_8O_4$
C	49·74	49·95	49·72	50·00
H	5·56	5·59	5·79	5·55

Digitized by Google

Behufs Feststellung der Basizität der Säure habe ich das Baryum- und das Silbersalz derselben hergestellt und analysirt. Das Baryumsalz erhielt ich auf folgende Weise.

Die in Wasser gelöste Säure wurde mit Baryumcarbonat in der Hitze bis zum schwachen Überschuss versetzt und nach dem Filtriren die klare Flüssigkeit am Wasserbade eingeengt, hierauf zum Krystallisiren hingestellt. Da das Baryumsalz auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich ist, so schieden sich erst aus der syrupösen Masse Häute und Krusten ab. Ich habe dieselben in wenig Wasser gelöst, dann mit Alkohol das Salz gefällt, abgesaugt, neuerdings in wenig heissem Wasser gelöst und über Schwefelsäure verdampfen lassen. Nach einigen Tagen erfolgte Abscheidung einer krümlichen Substanz, die mikrokrystallinische Structur zeigte.

Die Baryumbestimmung, die mit dem bei 210° bis 220° C. zur Gewichtsconstanz gebrachten Pulver ausgeführt wurde, ergab:

1·1124 *g* Substanz lieferten 0·9277 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_6H_6O_4Ba$
Ba.....	49·04	49·10

Eine andere Partie der Säure wurde mit Barytwasser gekocht, bis die Reaction bleibend alkalisch war, bei Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure vom Barytüberschuss befreit, filtrirt, eingedampft und in der oben beschriebenen Weise behandelt. Eine Analyse des gewichtsconstant gewordenen Salzes ergab in Übereinstimmung mit der bereits mitgetheilten folgende Zahlen:

0·2598 *g* Substanz lieferten 0·2156 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen

Ba..... 48·81

Das Silbersalz wurde als ziemlich voluminöser Niederschlag erhalten durch Schütteln einer erwärmten, wässerigen

Digitized by Google

Lösung der Säure mit Silberoxyd, wobei der Verbrauch des letzteren nur langsam erfolgte. Nach längerer Zeit, bis die Flüssigkeit neutral reagirte, filtrirte ich den Überschuss des Silbersalzes ab. Beim Erkalten schieden sich weisse krystallinische Krusten an den Rändern ab, die rasch von der Flüssigkeit befreit und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden mussten, weil sie im feuchten Zustande sowohl beim Liegen an der Luft, als auch durch die Einwirkung des Lichtes theilweise Zersetzung erfahren.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0·1615 *g* der Substanz gaben 0·0945 *g* Silber.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$
Ag	58·51%	60·33

Das Silbersalz lässt sich auch gewinnen durch Umsetzung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat. Vermischt man die halbwegs concentrirten Lösungen der beiden Substanzen, so scheidet sich das Salz infolge seiner Schwerlöslichkeit in Form kleiner mikroskopischer Blättchen ab, welche, wie die folgenden mit im Vacuum getrockneter Substanz vorgenommenen Bestimmungen zeigen, identisch sind mit dem in der vorhin beschriebenen Weise dargestellten Product:

I. Die Silberbestimmung ergab in 0·1998 *g* Substanz 0·1188 *g* Silber.

II. 0·6338 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4654 *g* Kohlensäure, 0·1021 *g* Wasser und 0·3809 *g* Silber.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_6O_4Ag_2$
C	—	20·03	20·11
H	—	1·79	1·68
Ag	59·46	60·10	60·33

Digitized by Google

Die folgenden Reactionen geben einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution dieser nach den analytischen Ergebnissen der Säure und der Salze offenbar ungesättigten Säure.

Einwirkung von Brom.

Bei Einwirkung von Brom sowohl auf die in wenig Wasser vertheilte, fein gepulverte Säure als auch auf die wässerige Lösung findet Addition statt, und es bildet sich ein gut krystallisirendes Bromproduct.

Dasselbe habe ich dadurch gewonnen, dass ich in die wässerige Lösung der Säure (1 Mol.: 1 Mol.) Brom einfliessen liess. Dieses wird sofort aufgenommen, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, und erst wenn ein kleiner Überschuss eingetragen ist, nimmt die Flüssigkeit eine gelblichrothe Färbung an.

Bromüberschuss wird durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Da das entstandene Bromadditionsproduct in wässeriger Lösung unter Abspaltung von Bromwasserstoff Zersetzung erleidet, habe ich die Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der das entstandene Product leicht aufnimmt. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt eine weisse, deutlich krystallisirte Masse, die ich von dem kleinen Quantum anhaftender Mutterlauge durch Absaugen und Aufstreichen auf Thonplatten befreite.

Die Krystalle zeigen einen constanten Schmelzpunkt von 160° C. (uncorr.), bei welcher Temperatur Zersetzung eintritt.

Dieselben sind im Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther kaum löslich. Das Bromproduct ist ziemlich zersetzlich und färbt sich namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit rasch braun.

Die Brombestimmungen, die ich mit im Vacuum getrockneter Substanz verschiedener Bereitung ausgeführt habe, ergaben:

I. In 0·1553 *g* Substanz 0·1763 *g* Bromsilber.

II. In 0·1746 *g* Substanz 0·2130 *g* Bromsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_8O_4Br_2$
Br.....	48·31	51·91	52·63

Diese Zahlen zeigen, dass die Säure 2 Atome Brom addirt hat, und die Bildung dieser Verbindung ist somit ein Beweis, dass die ursprüngliche Säure als ungesättigt anzusehen ist.

Ebenso leicht nimmt die Iso-α-Methylglutaconsäure Wasserstoff auf und geht in die gesättigte α-Methylglutarsäure über.

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Die feingepulverte Säure (*a*) wurde mit der 15- bis 20-fachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) im geschlossenen Rohre 5 Stunden lang bei der Temperatur von 170—190° C. erhalten. Nach dieser Zeit zeigte sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod tief dunkelbraun gefärbt und beim Öffnen des erkalteten Rohres entwich eine kleine Quantität eines gasförmigen Productes. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser stark verdünnt, und hierauf im Kohlensäurestrom abdestillirt, um die Hauptmenge des Jods und der Jodwasserstoffsäure zu verjagen. Sodann entfernte ich das noch vorhandene Jod durch anhaltendes Einleiten von Wasserdampf und fällte in der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit die Jodwasserstoffsäure mit Silbersulfatlösung. Das Filtrat vom Jodsilber wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Entfernen des Schwefelsilbers die gebildete Schwefelsäure durch Kochen mit Bleicarbonat beseitigt. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff concentrirte ich nun die Lösung und stellte sie in den Exsiccator. Beim langen Stehen derselben schieden sich ansehnliche Mengen von Krystallen darin ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit wurden. Aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Thierkohle, wiederholt umkrystallisirt, zeigten sie den Schmelzpunkt 75° C. (uncorr.). Für die Analyse aus Benzol umkrystallisirt, ergab die Säure den Schmelzpunkt 77° C. (uncorr.), was, ebenso wie die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen der Krystalle, die an

Digitized by Google

der Luft opak werden, die Identität des Reductionsproductes mit der α-Methylglutarsäure[1] beweist.

Die Elementaranalyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche einen weiteren Beweis für die Identität liefern.

0·2287 *g* verbrannten zu 0·4129 *g* Kohlensäure und 0·1435 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	49·24	49·31
H	6·98	6·85

Ausser der von mir erhaltenen Iso-α-Methylglutaconsäure wurden noch zwei nach der Formel $C_6H_8O_4$ zusammengesetzte Säuren beschrieben, welche ebenfalls bei ihrer Reduction α-Methylglutarsäure liefern können. Es sind dies die von Conrad und Guthzeit[2] erhaltene α-Methylglutaconsäure und die von Weidel aus dem stickstofffreien Zersetzungsproduct der Nicotinsäure gewonnene Substanz. Weidel's Säure dürfte, trotzdem eine kleine Differenz in Bezug auf den Schmelzpunkt obwaltet, identisch mit der α-Methylglutaconsäure sein, wie dies die später folgende Zusammenstellung zeigen wird, und ist bestimmt verschieden von der aus α′-Oxynicotinsäure erhaltenen Säure. Behufs Sicherstellung dieser Verschiedenheit habe ich aus einer kleinen Menge der aus δ-Oxy-α-Methylglutarsäure dargestellten Säure, welche Prof. Weidel mir zu überlassen die Güte hatte, durch allmäliges Abdunsten einer sehr verdünnten wässerigen Lösung grössere Krystalle der Säure zu erhalten getrachtet. Die auf diese Art in der That gewonnenen Krystalle sind, wie die folgende von Herrn Hofrath v. Lang ausgeführte krystallographische Untersuchung zeigt, bestimmt verschieden von der Iso-α-Methylglutaconsäure.

[1] H. Weidel, Monatshefte für Chemie, 1890, 505, 506.

[2] Annalen, 222, S. 259.

Digitized by Google

Krystallsystem: asymmetrisch.

Elemente: $a:b:c = 0{\cdot}9152:1:0{\cdot}9540$

$bc = 70°33'$ $ca = 66°13'$ $ab = 55°56.$

Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (101), (011), ($\bar{1}$10), (210), (111).

Zur Berechnung wurden folgende beobachtete Winkel verwendet:

$$\begin{aligned} 100.010 &= 109°37' \\ 110.010 &= 59\ 57 \\ 100.111 &= 67\ 20 \\ 010.111 &= 69\ 40 \\ 010.011 &= 47\ 30 \end{aligned}$$

Weiters zeigen vergleichende Reactionen, die ich mit beiden Säuren vorgenommen habe, auf das deutlichste die Verschiedenheit der beiden Säuren und weisen auf die Identität Weidel's Säure mit α-Methylglutaconsäure hin.

	Iso-α-Methylglutaconsäure Smoluchowski	α-Methylglutaconsäure Conrad und Guthzeit	Zersetzungsproduct $C_6H_8O_4$ aus δ-Oxy-α-Methylglutarsäure Weidel
Krystallform	monosymmetrisch	—	asymmetrisch
Wassergehalt	frei	—	ein Molekül Wasser
Schmelzpunkt	141°	137°	133·5°
Verhalten gegen Silbernitrat	gibt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung bei mässiger Concentration keinen Niederschlag	gibt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung einen Niederschlag	gibt in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung einen Niederschlag
Verhalten gegen Bleiessig	gibt einen weissen, im Überschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag	gibt einen Niederschlag	gibt einen weissen, im Überschusse unlöslichen Niederschlag

Die α-Methylglutaconsäure, welche Conrad und Guthzeit aus dem Dicarboxylglutaconsäureester synthetisch dargestellt haben, hat die nachstehende Constitutionsformel:

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} \text{COOH—CH—CH} = \text{CH—COOH} \\ \quad\quad\quad\

I. 0·1932 *g* gaben 0·3578 *g* Kohlensäure und 0·1076 *g* Wasser.

II. 0·1987 *g* gaben bei einem Barometerstande von 746 *mm* und einer Temperatur von 18° C. 17·8 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	50·51	—
H	6·19	—
N	—	10·15

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_6H_9NO_3$, die 50·35% Kohlenstoff, 6·29% Wasserstoff und 6·80% Stickstoff erfordert.

Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I. 0·2193 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0261 *g* Wasser.

II. 0·2249 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0262 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_9O_3N+H_2O$
H_2O	11·90	11·65	11·18

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge konnten Salze nicht hergestellt werden, wohl aber wurde eine Aciditätsbestimmung durchgeführt.

0·04605 *g* trockene Substanz verbrauchten 38·3 *cm*³ einer Natronlauge vom Gehalte 0·000325 *g* NaOH pro Kubikcentimeter, somit 0·01245 *g* NaOH zur Neutralisirung. Die Annahme einer Carboxylgruppe erfordert 27·9% NaOH; gefunden wurden 27·1%.

Daraus geht hervor, dass die Verbindung eine einbasische Säure ist. Sie liefert weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid Doppelverbindungen.

Ich habe versucht, durch Reduction der Substanz mit Zinkstaub in höherer Temperatur eine Base zu erhalten. Der Versuch hat gezeigt, dass hiebei gasige Zersetzungsproducte, unter

Digitized by Google

Anderem auch Ammoniak, gebildet werden, dass aber weder Pyridin, noch Substanzen, die mit diesem ähnlich sind, entstehen.

Die Substanz ist, wie der folgende Versuch beweist, als Amid der vorhin beschriebenen Iso-α-Methylglutaconsäure zu betrachten. Erhitzt man die Substanz in einem Silberkolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden ist, mit concentrirtem Barytwasser während längerer Zeit (circa 10 Stunden), so findet eine träge Ammoniakentwicklung statt. Sobald dieselbe beendet ist, kann aus der Flüssigkeit durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure und hinterherige Behandlung dieser Lösung in derselben Weise wie früher beschrieben mit Bleicarbonat, eine Säure gewonnen werden, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von 141° besitzt und daher identisch ist mit der Iso-α-Methylglutaconsäure, zumal auch die äusseren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Körper vollständig übereinstimmen. Die Menge des Amids, die ich zu diesem Versuche verwenden konnte, war leider zu gering, um auch eine Analyse des Zersetzungsproductes ausführen zu können.

Untersuchung von (*c*).

Die dicklichen Laugen, welche durch Absaugen von den krystallisirenden Substanzen (*a*) und (*b*) gewonnen wurden, scheiden bei längerem Stehen noch eine kleine Menge derselben ab und trocknen endlich nach einiger Zeit zu einem gelb bis rothbraun gefärbten dicken Syrup ein, der selbst nach monatelangem Stehen nicht krystallisirte. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und besitzt stark saure Reaction.

Da vorauszusehen war, dass in dieser Masse noch die beiden krystallinischen Producte enthalten sind, so habe ich zunächst versucht, durch Herstellung von Salzen eine Trennung der Körper durchzuführen. Zu diesem Ende habe ich die verdünnte, wässerige Lösung derselben mit Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Filtriren scheidet sich aus der Flüssigkeit eine kleine Menge eines schwer löslichen Silbersalzes ab, das nach dem Zersetzen etwas Iso-α-Methylglutaconsäure liefert, und daneben anscheinend dasselbe syrupöse Product.

Digitized by Google

Da eine vollständige Trennung auf diese Art nicht durchzuführen war, habe ich die Baryum- und Bleiverbindungen aus dem Syrup (*c*) hergestellt. Auch diese Salze sind weder zum Krystallisiren zu bringen, noch ermöglichen sie eine durchgreifende Abscheidung der vorhandenen Substanzen (*a*) und (*b*).

Ebenso ungünstig ist der Versuch ausgefallen, mit Hilfe der Ester eine Trennung herbeizuführen. Das Esterificiren gelingt leicht, wenn man den im Vacuum getrockneten Syrup in absolutem Alkohol auflöst und mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt. Der aus dieser Reaction mit Wasser ausgeschiedene Ester bildet nach dem Trocknen eine dickliche Flüssigkeit, welche zum allerkleinsten Theil im Vacuum zwischen 170—190° C. destillirt. Der grössere Theil geht erst über 223° unter Zersetzung über, welche Fraction nach dem Verseifen wieder etwas Säure vom Schmelzpunkte 141° C. liefert. Constant siedende, also reine Producte konnten auch auf diese Art nicht erhalten werden.

Da die Möglichkeit vorlag, dass bei der Zersetzung der α'-Oxynicotinsäure erst eine Reduction der Hydroxylgruppe erfolgt, wodurch eine Säure gebildet würde, welche identisch wäre mit der von Weidel durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nicotinsäure gefundenen δ-Oxy-α-Methylglutarsäure, so habe ich versucht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Alkohol zu dem beschriebenen chlorhältigen Äther[1] zu gelangen, der bei 184° siedet.

Ich habe den im Vacuum getrockneten Syrup in Phosphoroxychlorid gelöst und mit der circa dreifachen Menge Phosphorpentachlorid am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Phosphoroxychlorids im Vacuum habe ich die rückbleibende, dunkelbraun gefärbte, zähflüssige Masse mit absolutem Alkohol behandelt, wobei starke Erwärmung eintrat. Als nach beendeter Reaction der überschüssige Alkohol im Vacuum verdunstet worden war, extrahirte ich das Ganze mit absolutem Äther. Derselbe löste den Ester und hinterliess eine dunkel gefärbte, schmierige Masse. Aus der

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie, 1890, 504.

Digitized by Google

ätherischen Lösung erhielt ich eine dickliche Flüssigkeit, die auffallenderweise sich als chlorfrei erwies und welche ohne Zersetzung zu erleiden nicht destillirt werden konnte. Analysen und die Äthoxylbestimmung lieferten Zahlen, welche zu keiner möglichen Formel führten, offenbar darum, weil eine Abtrennung der in dieser Substanz noch immer vorhandenen Iso-α-Methylglutaconsäure nicht durchführbar war.

Dieser Versuch beweist, dass in dem syrupösen Zersetzungsproducte *(c)* gewiss nicht die δ-Oxy-α-Methylglutarsäure enthalten sein kann, da ich sonst den unzersetzt destillirenden Äther dieser Säure, beziehungsweise das dieser Säure entsprechende chlorhältige Product erhalten hätte.

Alle sonstigen Versuche, die mit diesem Zersetzungsproducte *(c)*, welches in überwiegender Quantität aus der α'-Oxynicotinsäure gebildet wird, unternommen wurden, führten leider zu keinem Resultat, so dass ich über die Constitution dieses Productes nichts ermittelt habe.

Die mitgetheilten Thatsachen zeigen, dass die α'-Oxynicotinsäure zwar auch, wie die bereits untersuchten Carbonsäuren des Pyridins, durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unter Abspaltung von Ammoniak eine stickstofffreie Säure bildet und dass hier wie dort das α'-Kohlenstoffatom zur Erzeugung der Carboxylgruppe herangezogen wird. Über den Verlauf der Reaction jedoch und über die wahrscheinliche Bildung von aldehydartigen Zwischenproducten, die offenbar auch hier eintritt, lässt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussprechen, da ich weder die Zusammensetzung, noch die Constitution eines der Hauptzersetzungsproducte ermitteln konnte, und die Entstehung der Iso-α-Methylglutaconsäure allein nicht ausreichend für eine Erklärung ist, umsomehr, als die Bildung dieser ungesättigten Säure in einer Wasserstoff entwickelnden Flüssigkeit gewiss eine sehr auffällige Erscheinung ist. Wahrscheinlich dürfte dieselbe durch eine secundäre, erst hinterher sich einstellende Reaction erfolgen.

Die Hydroxylgruppe scheint einen wesentlichen, bestimmenden Einfluss auf den Verlauf des Hydrirungsprocesses zu

Digitized by Google

haben. Da jedoch voraussichtlich nur die in der α-Stellung befindlichen Hydroxyle diesen Einfluss ausüben, so beabsichtige ich durch die Untersuchung einer γ-Oxypyridinsäure weitere Erfahrungen zu sammeln und behalte mir eine Mittheilung in dieser Richtung vor.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die vielfache Unterstützung im Laufe dieser Arbeit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Wollzeile 15) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 090 839 051